

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-109143

(P2001-109143A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z 2 H 0 2 5
C 0 8 G 85/00		C 0 8 G 85/00	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 4 J 0 3 1
// C 0 8 G 8/38		C 0 8 G 8/38	4 J 0 3 3
16/00		16/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平11-281143

(22) 出願日 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 嶋田 和人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 経時安定性が良好であり、且つ、高感度の、画像形成材料に有用な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物と、(b) 分子内に、酸存在下で架橋剤と反応する官能基を2個以上含有する化合物と、を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

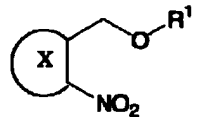
【請求項1】 (a) 分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物と、(b) 分子内に、酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基を2個以上含有する化合物と、を有する硬化性組成物。

【請求項2】 前記酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基が、ヒドロキシル基、チオール基、複素環から選択さ\*

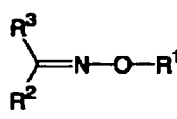
\*れる一種以上であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 前記(a) 分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物が、下記一般式(I)乃至一般式(III)で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

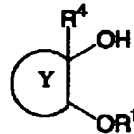
【化1】



一般式 (I)



一般式 (II)



一般式 (III)

式中、R<sup>1</sup>は、COR、SO<sub>2</sub>R、PO<sub>2</sub>R、PO<sub>3</sub>R（ここで、Rは置換されていても良いアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す）を表す。

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は置換されていても良い、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又はシアノ基を表す。R<sup>4</sup>は水素原子或いは置換されていても良いアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。Xは芳香環又は環状化合物、Yは環状化合物を表す。

【請求項4】 さらに、(c) 赤外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光、熱、電子線などによるエネルギーを付与することで硬化する硬化性組成物に関し、詳細には、感度と保存安定性に優れ、フォトレジスト、平版印刷版の記録層などに好適に使用しうる硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光、熱、電子線などによるエネルギーを付与することで硬化する硬化性組成物は、エネルギー付与部分のみ硬化して画像部となるフォトレジスト、平版印刷版の記録層などのネガ型の画像形成材に汎用され、特に硬化後の画像部の強度、安定性の観点から、架橋を形成して硬化する材料が一般的である。

【0003】既に公知の酸架橋反応を用いる硬化性組成物は、通常、架橋剤と架橋反応を生起させるための酸を供給する酸発生剤と、架橋に与る官能基を有するポリマー或いはその前駆体とを含むものが一般的であった。このような硬化性組成物は、同じ系中に架橋剤と酸発生剤とが共存するため、経時によりその一部が架橋を起こしてしまうなどして、経時劣化が起っていた。このようなネガ型画像形成材料は平版印刷版の記録層として一般に使用されている。例えば、特開平7-20629号公報には、酸架橋によるヒートモードレーザー対応ネガ型※50

※画像記録材料が記載されており、この記録材料では、レーザー露光により、酸発生剤から酸が発生し、バインダーや架橋剤が酸により架橋反応を生起することで、露光部と未露光部に現像性の差が現れ、画像を形成している。

【0004】しかしながら、この記録材料は保存時に、熱的にバインダーと架橋剤、或いは架橋剤同士が架橋反応を起こしたり、保存時に酸発生剤が分解して、架橋反応が引き起こされる等の懸念があり、安定性に問題があった。また、安定性に配慮して熱的に安定な架橋剤や酸発生剤等を選択すると感度が不十分になるという問題があった。このような硬化性組成物の感度と安定性とを両立させるために、様々な添加剤が加えられたり、架橋剤、バインダー、酸発生剤の変更が行われてきたが、抜本的な解決はなく、未だ実用上、満足できるものは得られていないのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は経時安定性が良好であり、且つ、高感度の、画像形成材料に有用な硬化性組成物を提供することにある。

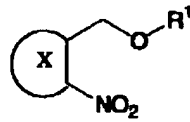
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、分子内に、酸を発生する官能基と、架橋成分を発生する官能基の双方を有する化合物を用いることで上記問題点を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の硬化性組成物は、(a) 分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物と、(b) 分子内に、酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基を2個以上含有する化合物と、を有することを特徴とする。ここで用いる(b) 分子内に、酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基を2個以上含有する化合物における、酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基が、ヒドロキシル基、チオール基、複素環から選択される一種以上であることが好ましい。

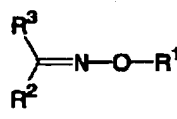
【0007】また、(a) 分子内に、エネルギー付与に

より、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物としては、下記一般式(I)乃至一般式(III)で表される構造単位を有する化合物であることが好ましい。 \*

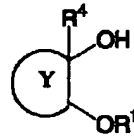
\*【0008】  
【化2】



一般式 (I)



一般式 (II)



一般式 (III)

【0009】式中、R<sup>1</sup>は、COR、SO<sub>2</sub>R、PO<sub>2</sub>R、PO<sub>3</sub>R（ここで、Rは置換されていても良いアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す）を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は置換されていても良い、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又はシアノ基を表す。R<sup>4</sup>は水素原子或いは置換されていても良いアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。Xは芳香環又は環状化合物、Yは環状化合物を表す。

【0010】なお、本発明において「エネルギー付与」とは、(a)分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物に、酸及び架橋剤を発生させるに十分量の「光照射、加熱、或いは電子線照射の一種以上」を指す。

【0011】本発明の硬化性組成物においては、(a)分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物を用いて、架橋反応に寄与する酸と架橋剤を同一化合物から、エネルギー付与によって発生させることで、露光、或いは加熱されるまでは、架橋剤は保護されて活性を示さず、経時的にバインダーと反応することはない。酸もまたオニウム塩に比べ安定なエステルの形で保持されているため、経時的に安定である。また、露光或いは加熱等によりエネルギーが付与され、酸と架橋剤が発生するときは、1つの分子内、即ち、空間的に近いところに双方とも存在することになり、高感度化を達成しうものと考えられる。このとき、硬化性組成物中にさらに(c)赤外線吸収剤が含まれていると、赤外線レーザー露光による記録が可能になるとともに、光熱変換により発生した熱により、酸の発生や酸架橋反応が促進されることになり、感度の観点からも好ましい。

【0012】好ましい(a)分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物として挙げた前記一般式(I)の構造単位を有する化合物は、露光、加熱時に分子内酸化還元反応が起こり、酸とアルデヒドを発生する。このアルデヒドは同時に発生した酸を触媒として、求核性の官能基を有するバインダーと反応する架橋剤となる。また、一般式(I)の構造単位を有する化合物は、露光、加熱時にN-O結合が切断され、酸とケトン、アルデヒド、或いはアジンを形成する。ケトン、アルデヒド、或いはアジンは※50

10※発生した酸を触媒として、求核性の官能基を有するバインダーと反応する架橋剤となる。一般式(III)の構造単位を有する化合物は、露光、加熱時にビナコール転移を起こし、ケトンと酸を発生する。このケトンは発生した酸を触媒として、求核性の官能基を有するバインダーと反応する架橋剤となる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の硬化性組成物は、(a)分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物（以下、適宜、酸、架橋成分発生剤と称する）と、(b)分子内に、酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基を2個以上含有する化合物（以下、適宜、架橋性化合物と称する）と、を有することを特徴とするが、(c)赤外線吸収剤を含むことが好ましく、さらに、必要に応じて、増感剤等の公知の各種添加剤を含んでもよい。

【0014】本発明の硬化性組成物に用いる各化合物について順次説明する。

<(a)酸、架橋成分発生剤>本発明における(a)

30 酸、架橋成分発生剤とは、光、熱或いは電子線により活性化され、1つの分子から、酸化還元反応、転移反応、切断反応などにより酸と架橋剤を発生する化合物を表す。発生する酸としては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸などが好ましい。架橋剤を発生する具体例としては、アルデヒド、ケトン、アジン、イミン基を有する化合物であることが好ましい態様である。

【0015】これらの化合物としては、前記一般式(I)乃至一般式(III)で表される構造単位を有するものが好ましく挙げられる。一般式(I)で表される構造単位を有する化合物は、光又は電子線の照射により、分子内酸化還元反応を引き起こし、架橋剤としての機能を有するo-ニトロソベンズアルデヒドと酸（カルボン酸、スルホン酸、リン酸）を形成する。また、加熱されると、熱的にも分子内で反応を起こして、光照射等の場合と同様に、o-ニトロソベンズアルデヒドと酸（カルボン酸、スルホン酸、リン酸）を形成すると考えられる。前記一般式(I)中、R<sup>1</sup>はCOR、SO<sub>2</sub>R、PO<sub>2</sub>OR、PO<sub>3</sub>R（ここで、Rは置換されていても良いアルキル、アリール基を表す）を表す。

【0016】Rがアルキル基を表すとき、アルキル基と

しては、炭素原子数が1~20までの直鎖状、分岐状、及び環状のアルキル基を挙げることができる。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1~12までの直鎖状、炭素原子数3~12までの分岐状、並びに炭素原子数5~10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0017】Rが置換アルキル基を表すとき、その置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、

【0018】N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル

基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)及びその共役塩基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基(以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0019】これらの置換基におけるアルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバ

モイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 ( $R^5CO-$ ) における  $R^5$  としては、水素、及び上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基のうち、更に好ましいものとしては、ハロゲン原子 ( $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ )、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、アシル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。

【0020】一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては、前述の炭素数1~20のアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除き、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1~12までの直鎖状、炭素原子数3~12までの分岐状、及び炭素原子数5~10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、

【0021】トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォ

ノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0022】Rがアリール基を表すとき、アリール基としては、1個~3個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。また、アリール基には上記炭素環式アリール基の他、複素環式(ヘテロ)アリール基が含まれる。複素環式アリール基としては、ビリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基、インドール基等の炭素数3~20、ヘテロ原子数1~5を含むものが用いられる。

【0023】Rが置換アリール基を表すとき、置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、及び、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N、N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N、N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリ

リルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスフォノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリルフェニル基、1-プロペニルメチルフェニル基、2-ブテニルフェニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0024】Rがアルケニル基、置換アルケニル基 $[-C(R^5)=C(R^6)(R^7)]$ 、アルキニル基、又は置換アルキニル基 $[-C\equiv C(R^8)]$ を表すとき、 $R^5\sim R^8$ としては、一価の非金属原子団を使用することができる。好ましい $R^5\sim R^8$ の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、及び置換アリール基を挙げることができる。これらの具体例としては、前述の例として示したものを挙げることができる。 $R^5\sim R^8$ のより好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、及び炭素原子数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を挙げることができる。

【0025】アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、及び置換アルキニル基の具体例としては、ビニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-フェニル-1-エテニル基、2-クロロ-1-エテニル基、エチニル基、プロピニル基、フェニルエチル基等を挙げることができる。上記のうち、Rとして好ましいものは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、及び置換アリール基である。

【0026】Xはアリール基、又は環状化合物を表す。Xがアリール基を表す場合、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基等を挙げることができる。これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。また、アリール基には上記炭素環式アリール基の他、複素環式（ヘテロ）アリール基が含まれる。複素環式アリール基としては、ピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントニル基、カルバゾール基等の炭素数3~20、ヘテロ原子数1~5を含むものが用いられる。

【0027】置換アリール基を表すとき、置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、及び、先に置換アルキル基

における置換基として示したものを挙げることができる。このような、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N、N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-（スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N、N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスフォノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

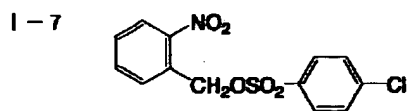
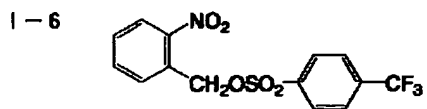
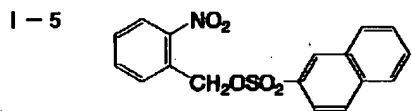
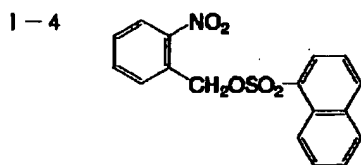
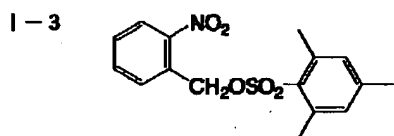
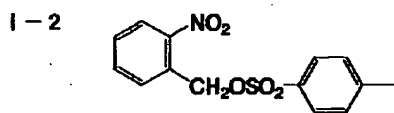
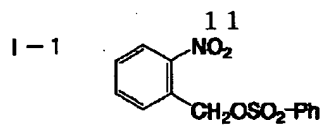
【0028】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ がアルケニル基、置換アルケニル基 $[-C(R^4)=C(R^5)(R^6)]$ 、アルキニル基、又は置換アルキニル基 $[-C\equiv C(R^7)]$ を表すとき、 $R^4\sim R^7$ としては、一価の非金属原子団を使用することができる。環状化合物とは、脂環式化合物、ヘテロ原子を含有する脂環式化合物、置換基を有する脂環式化合物、ヘテロ原子を含有する脂環式化合物を表す。一般式(I)で表される構造単位を有する化合物の具体的な例を以下に示すがこれらに限られるものではない。

【0029】

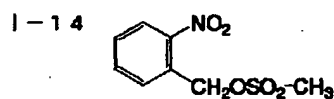
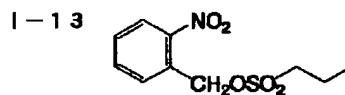
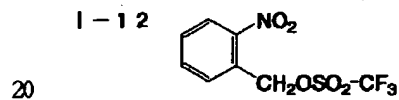
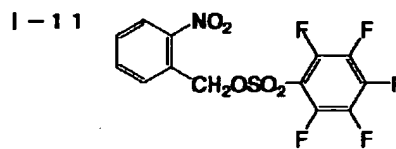
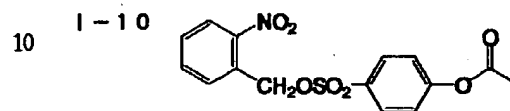
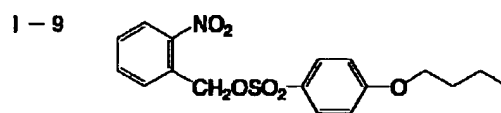
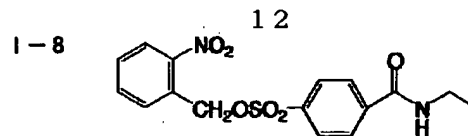
【化3】

(7)

特開2001-109143



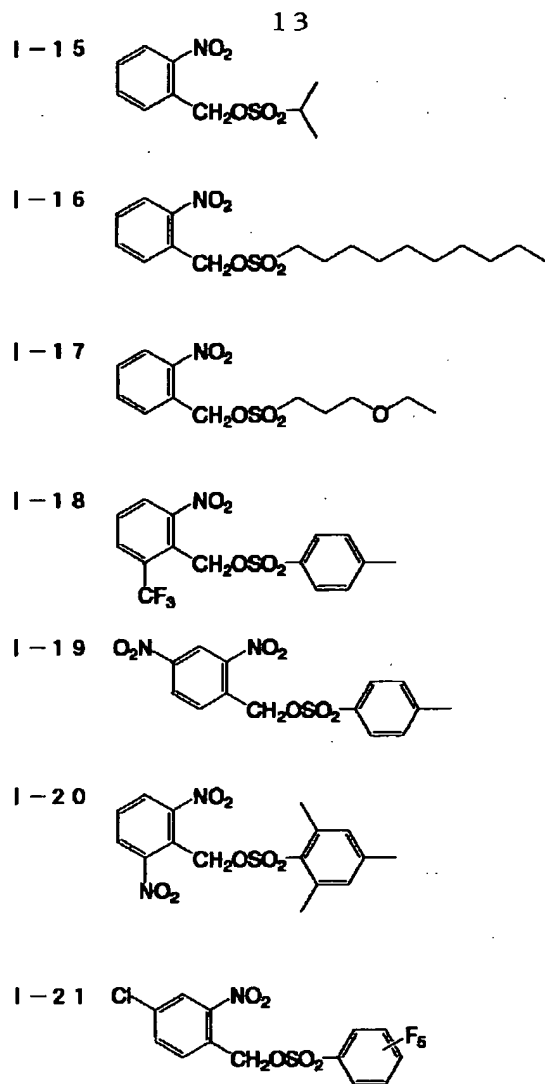
【0030】  
【化4】



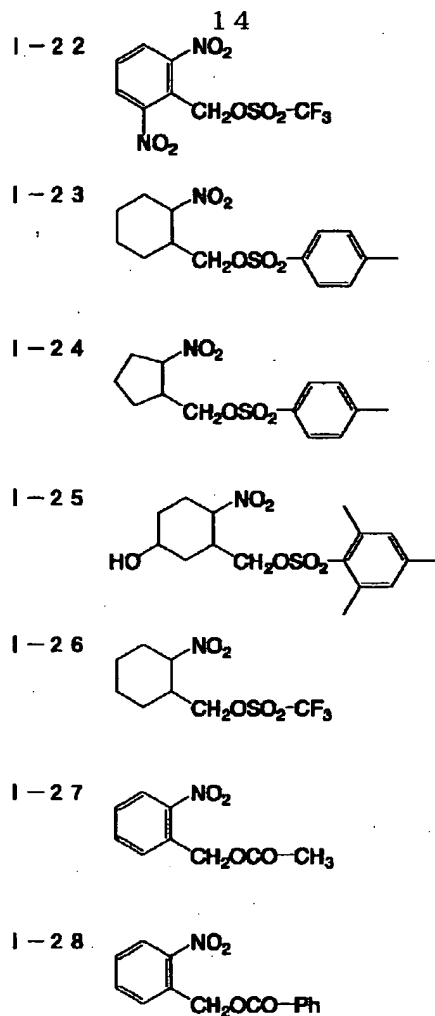
30 【0031】  
【化5】

(8)

特開2001-109143

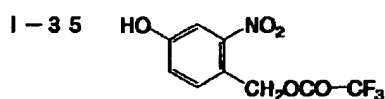
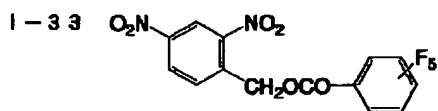
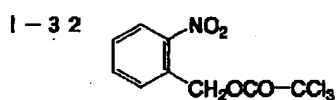
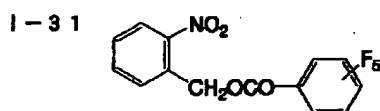
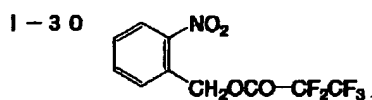
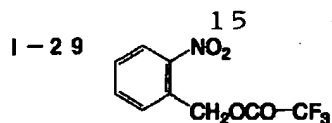


【0032】  
【化6】



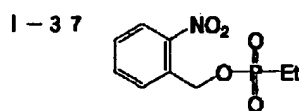
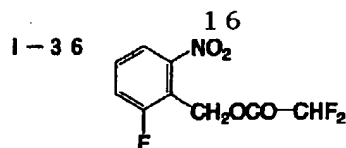
30 【0033】  
【化7】



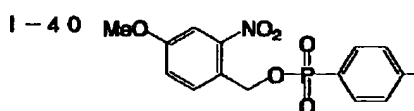
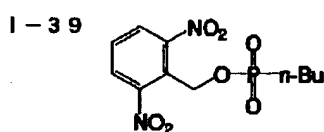
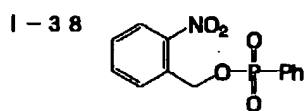


【0034】

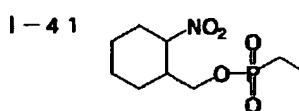
【化8】



10



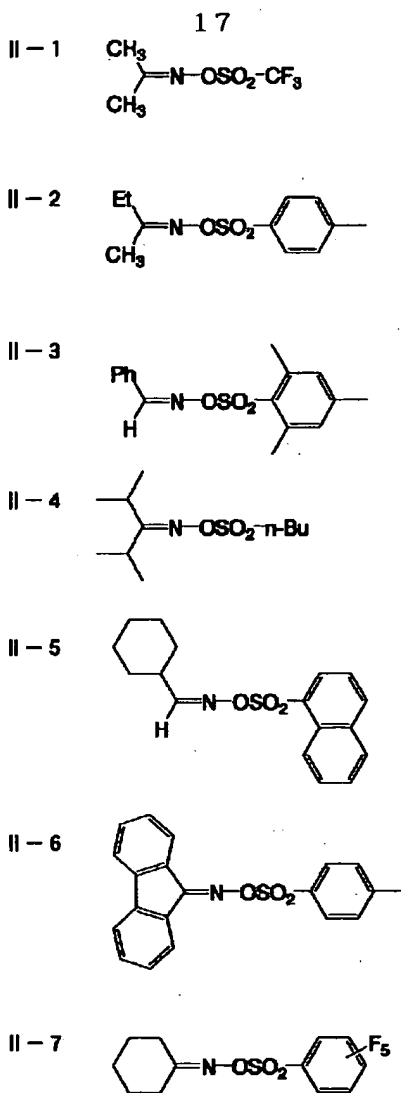
20



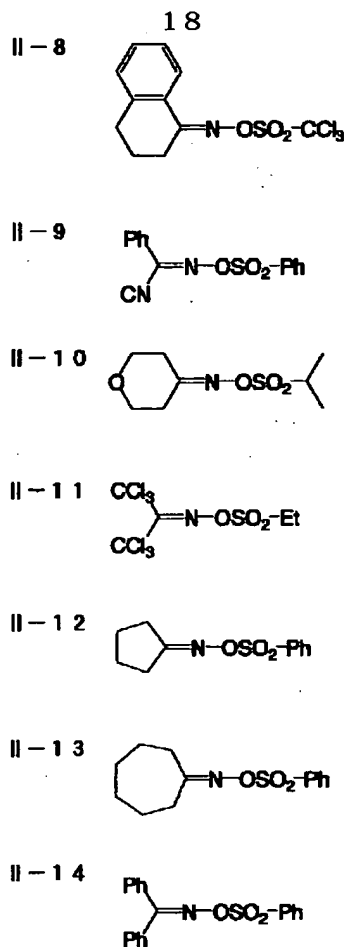
【0035】前記一般式(II)で表される構造単位を有する化合物は、光又は電子線照射により、O-N結合の切断が進行し、空気中や塗膜中の水分やアルコールなど水素供与性化合物と反応して、酸、及び、ケトン、アルデヒド、或いはアジン等の架橋性成分を形成する。また、一般式(II)で表される化合物は加熱により熱分解を引き起こし、光又は電子線照射と同様に酸とケトン、アルデヒド、或いはアジンを形成する。一般式(II)中、R<sup>1</sup>は前記一般式(I)におけるのと同様である。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は置換されていても良いアルキル、アリール基又はシアノ基を表す。置換されていても良いアルキル、アリール基については前記と同様である。一般式(II)で表される構造単位を有する化合物の具体的な例を以下に示すがこれらに限られるものではない。

40 【0036】

【化9】



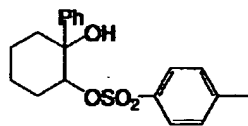
【0037】  
【化10】



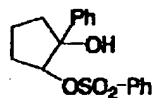
【0038】一般式(III)で表される構造単位を有する化合物は、加熱又は電子線照射によりC-O結合が熱的に切断し、まず、酸と炭素カチオンが生成し、引き続き、ビナコール転移が起こることにより、カルボニル化合物が生成する。一般式(III)中、R<sup>1</sup>は前記一般式(I)におけるのと同様である。R<sup>4</sup>は水素又は置換されていても良いアルキル、アリール基を表す。置換されていても良いアルキル、アリール基の具体例については前記一般式(I)におけるのと同様である。Yは環状化合物を表し、環状化合物の例は前記一般式(I)におけるのと同様である。一般式(III)で表される構造単位を有する化合物の具体的な例を以下に示すがこれらに限られるものではない。

【0039】

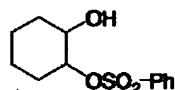
【化11】

19  
III-1

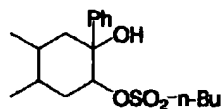
III-5



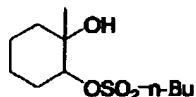
III-2



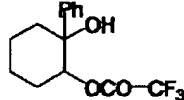
III-6



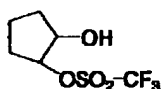
III-3



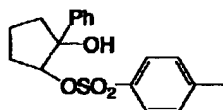
III-7



III-4



III-8



【0040】(a) 酸、架橋成分発生剤は、本発明の硬化性組成物に対して0.1～60重量%含まれることが好ましく、さらに1～40重量%含まれることが好ましい。含有量が0.1重量%未満であると硬化せず、60重量%を超えると硬化後に形成された膜の強度が低下する傾向があり、いずれも好ましくない。

【0041】<(b) 分子内に、酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基を2個以上含有する化合物>本発明に用いる(b) 架橋性化合物は、低分子化合物でも、ポリマーでもよい。架橋剤と反応しうる官能基としては水酸基、チオール基、複素環基が好ましく、その中でも水酸基、複素環基が反応性が良好であり、臭気の問題が生じないという観点から、より好ましい。架橋、硬化により\*

\* 形成される層の硬度、及び、前記エネルギー付与に対する感度の面から、架橋性化合物としては、分子量1000以上のポリマーが好ましい。

【0042】(b) 架橋性化合物は分子内に有する「酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基」により特性が異なる。まず、(b-A) 分子内に水酸基を2個以上有する化合物について述べる。このような化合物としては、分子内に水酸基を3個以上有する化合物が好ましく、さらに、分子量1000以上の高分子であることが好ましい。以下に(b-A) の化合物に属する低分子化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0043】

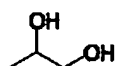
【化12】

21

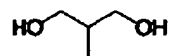
A-1



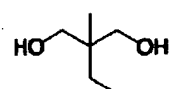
A-2



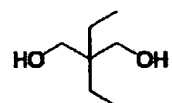
A-3



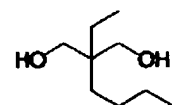
A-4



A-5



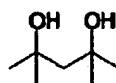
A-6



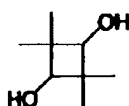
A-7



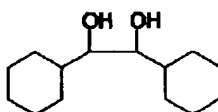
A-8



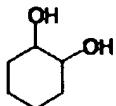
A-9



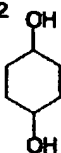
A-10



A-11

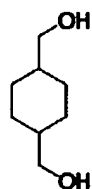


A-12

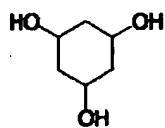


【0044】

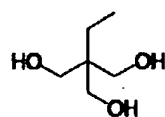
\* \* 【化13】

23  
A-13

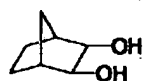
A-18



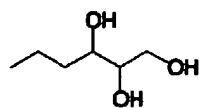
A-19



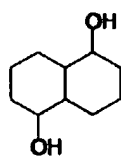
A-14



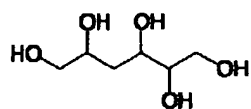
A-20



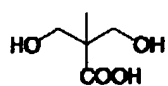
A-15



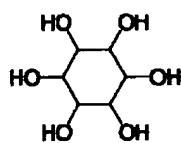
A-21



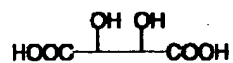
A-16



A-22



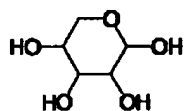
A-17



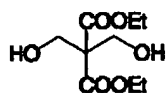
【0045】

\* \* 【化14】

25  
A-23

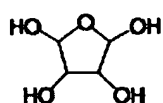


A-28

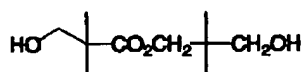


26

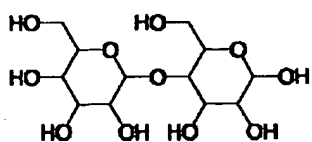
A-24



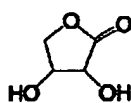
A-29



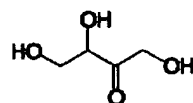
A-25



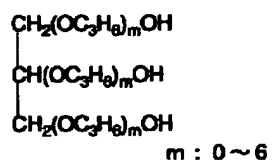
A-30



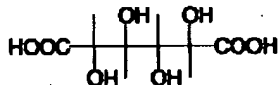
A-31



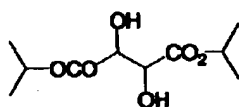
A-26



A-32



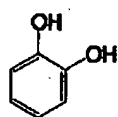
A-27



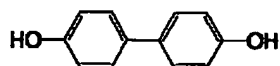
(15)

特開2001-109143

27  
A-33

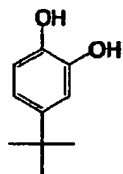


A-37

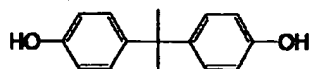


28

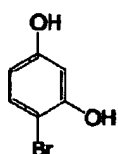
A-34



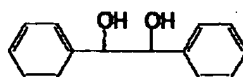
A-38



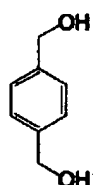
A-34



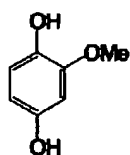
A-39



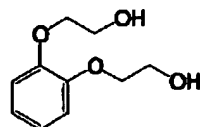
A-40



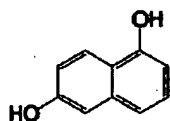
A-35



A-41

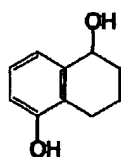


A-36

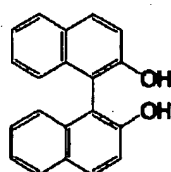


【0047】

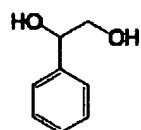
\* \* 【化16】

29  
A-42

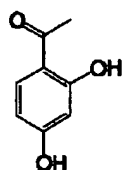
A-46



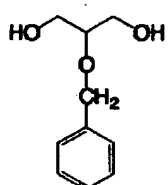
A-43



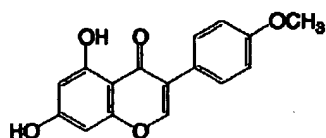
A-47



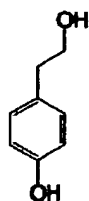
A-44



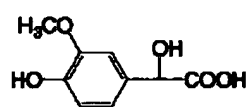
A-48



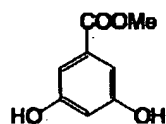
A-45



A-49



A-50



【0048】また、(b-A)に属する単独重合体である高分子化合物、及び、前記した構造単位を有する共重合体である高分子化合物の具体例を挙げるがこれに限定されるものではない。

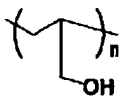
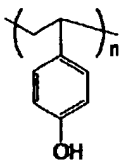
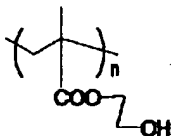
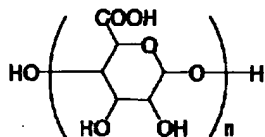
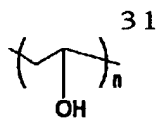
【0049】

【化17】



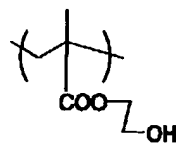
(17)

特開2001-109143

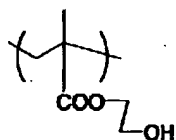


\*

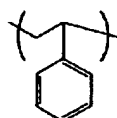
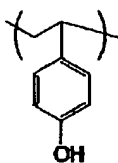
PA-1



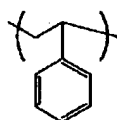
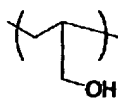
PA-2



PA-3



PA-4



10

20

【0050】

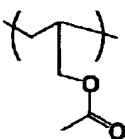
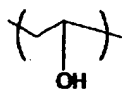
【化18】

\*

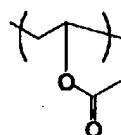
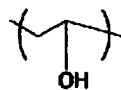
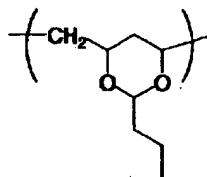
【0051】

【化19】

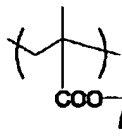
PA-5



PA-6



PA-7



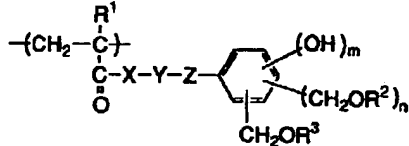
【0052】具体例として挙げたPA-1~PA-7如※50※共重合体を用いる場合、本発明に適合する構造単位を

5モル%以上(仕込み比換算)含有することが好ましく、10モル%以上であることがより好ましい。このような高分子化合物の別の態様として、本発明者が先に提案した特願平9-262236号明細書に記載の、下記一般式(A)で表される構成単位を有するポリマーを挙げることができる。

一般式(A)

【0053】

【化20】



【0054】上記式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は同じでも異なってもよく、水素、または、酸素原子で連結されていてもよい炭素数16以下の炭化水素基を表す。 $\text{X}$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または下記構造で表される連結基を表す。

【0055】

【化21】

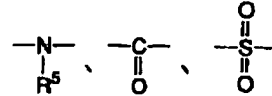


【0056】 $\text{Y}$ は、単結合、或いは、酸素原子で連結されていてもよい炭素数16以下の2価の炭化水素連結基を表す。 $\text{Z}$ は、単結合、或いは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}$

$\text{H}_2$  -、下記構造で表される連結基のうちの1つ、もしくはこれらの2つ以上を組み合わせる2価の連結基を表す。

【0057】

【化22】



- 10 【0058】 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は同じでも異なってもよく、炭素数16以下の炭化水素基を表す。 $m$ は0~3の整数を表し、 $n$ は1~3の整数表し、かつ、 $1 \leq m+n \leq 5$ である。

【0059】このような、「一般式(A)で表される構成単位を有するポリマー」は、架橋部となる部分がポリマーの主鎖からある程度離れているため、架橋反応の反応性が向上し、高感度になる。また、架橋反応により得られるアルカリ不溶性膜は、架橋構造が密になるため耐刷性が向上する。さらに、ポリマー自体が安定性が高く、これを用いた画像形成材料の保存安定性も良好なものになるという利点がある。

- 20

【0060】このポリマーについては、前記特願平9-262236号明細書の段落番号【0015】から【0061】に詳細に記載されているが、具体的には例えば、以下のようなポリマーが挙げられる。

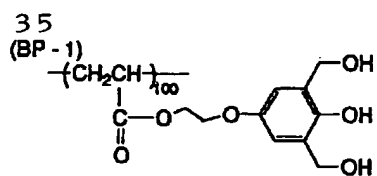
【0061】

【化23】

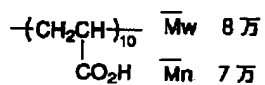
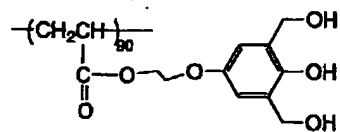
(19)

特開2001-109143

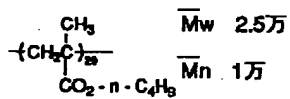
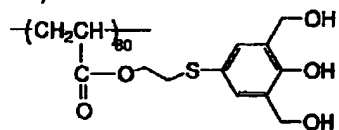
36

 $\overline{M}_w$  3万 $\overline{M}_n$  2万

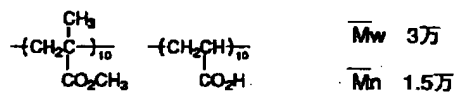
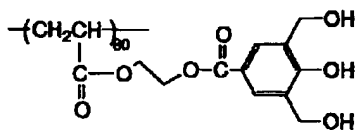
(BP-2)



(BP-3)



(BP-4)



【0062】

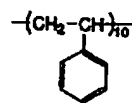
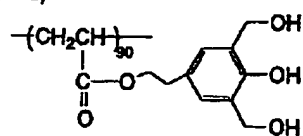
\* \* 【化24】

(20)

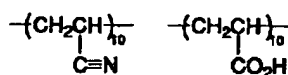
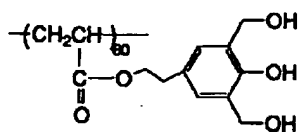
特開2001-109143

37  
(BP-5)

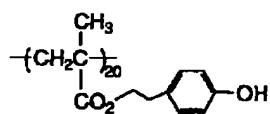
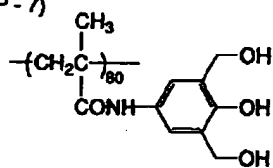
38

 $\overline{M}_w$  1万 $\overline{M}_n$  5千

(BP-6)

 $\overline{M}_w$  3万 $\overline{M}_n$  1.5万

(BP-7)

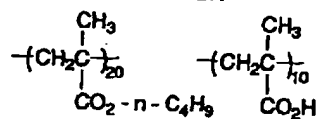
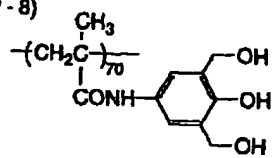
 $\overline{M}_w$  5万 $\overline{M}_n$  4万

【0063】

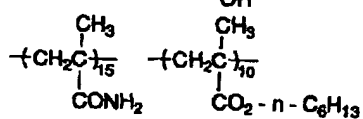
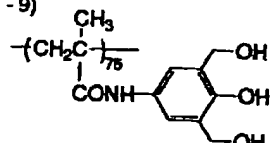
\* \* 【化25】

39

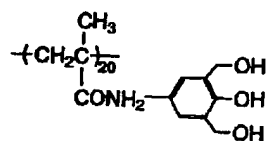
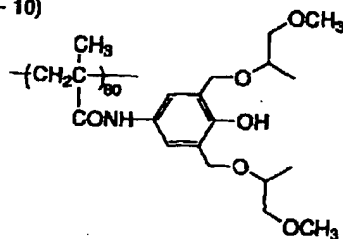
(BP-8)

 $\overline{M}_w$  5万 $\overline{M}_n$  3万

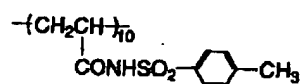
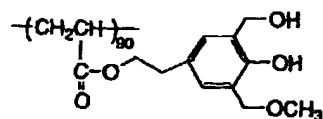
(BP-9)

 $\overline{M}_w$  6万 $\overline{M}_n$  4万

(BP-10)

 $\overline{M}_w$  6万 $\overline{M}_n$  5万

(BP-11)

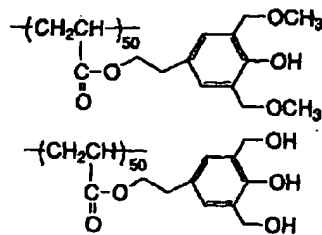
 $\overline{M}_w$  6万 $\overline{M}_n$  5万

【0064】

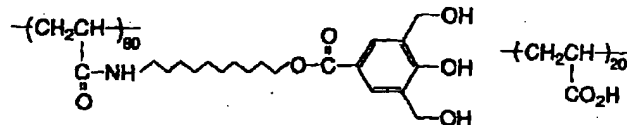
\* \* 【化26】

41

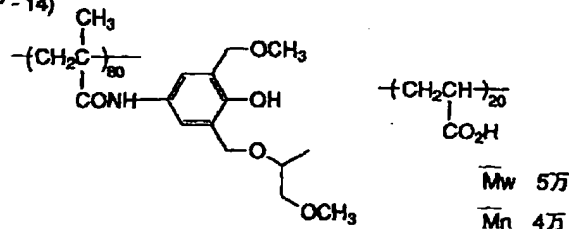
(BP-12)

 $\overline{M}_w$  10万 $\overline{M}_n$  9万

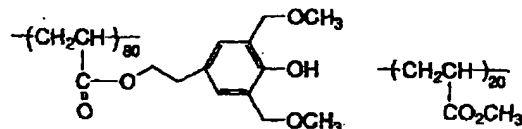
(BP-13)

 $\overline{M}_w$  3万 $\overline{M}_n$  1万

(BP-14)

 $\overline{M}_w$  5万 $\overline{M}_n$  4万

(BP-15)

 $\overline{M}_w$  6万 $\overline{M}_n$  5万

【0065】また、平版印刷版の記録層として汎用のアルカリ可溶性樹脂として公知のノボラック樹脂、レゾール樹脂も使用することができる。ノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、p-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、o-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(o-, m-, p-又はm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、或いは、ポリヒドロキシステレン(o-, m-, p-又はm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)等が挙げられる。

【0066】本発明において用いうるレゾール樹脂につ\*50

\*いては、特に制限はないが、英国特許第2,082,339号にレゾール樹脂として開示された化合物が好ましく、なかでも、重量平均分子量500~100000、数平均分子量200~50000のものが好適な例として挙げられる。分子量が小さすぎると架橋性が低く、低耐刷性となり、大きすぎると不安定で、保存安定性が低下する虞があり、いずれも好ましくない。

40 【0067】次に(b-B)分子内に少なくとも1つのチオール基を有する化合物について説明する。このような化合物は分子内にチオール基と水酸基をあわせて2個以上有する化合物であってもよい。なかでも、分子内にチオール基を3個以上有する化合物が好ましく、更に好ましくはチオール基を4個以上有する化合物である。以下に(b-B)の化合物に属する低分子化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0068】

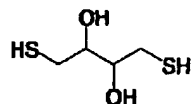
【化27】

43  
B-1

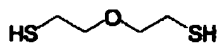
B-2



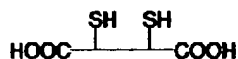
B-3



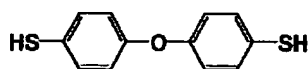
B-4



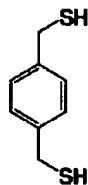
B-5



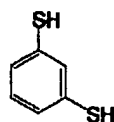
B-6



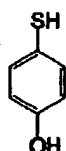
B-7



B-8



B-9



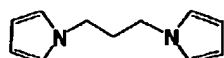
44

【0069】また、「酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基」が複素環基である、(b-C)分子内に少なくとも1つの複素環をあわせて2個以上有する化合物について説明する。ここで、分子内に複素環基を3個以上有する化合物が好ましく、更に好ましくは分子量1000以上の高分子である。適用し得る複素環基の種類として、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、インダゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキ\*

\*サゾール、ベンゾチアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シノリン、フタルアジン、キナゾリン、キノオキサリン、アシリジン、カルバゾール、カルボリン、アリン、アテリジンフェナンスリジン等が挙げられる。その中でも好ましくは分子内に5員環を有している化合物であり、更に好ましくは、窒素を含有している物が好ましい。以下に具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

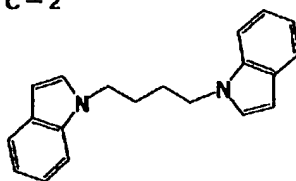
【0070】

【化28】

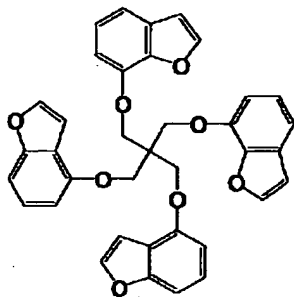
45  
C-1

C-2

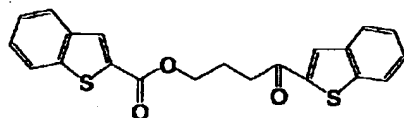
46



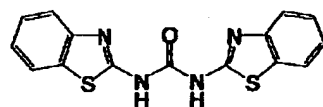
C-3



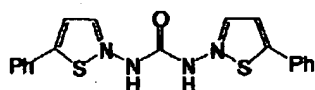
C-4



C-5



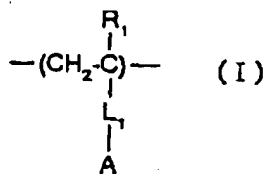
C-6



【0071】また、本発明に適用し得る (b-C) に属するポリマーの例として、特開平10-203037号公報に記載されている、環内に不飽和結合を有する複素環基を有する以下の一般式 (I) で表される構成単位を含むポリマーも好ましく挙げることができる。

【0072】

【化29】



\*よい炭素数20以下の2価の有機基を示す。また、Aは複素環を示す。

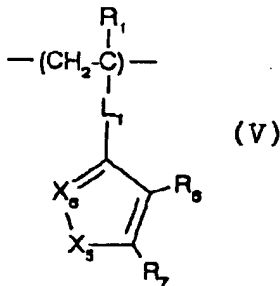
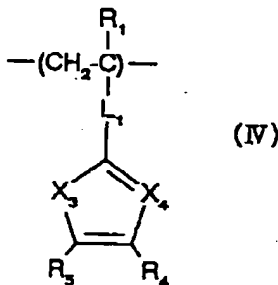
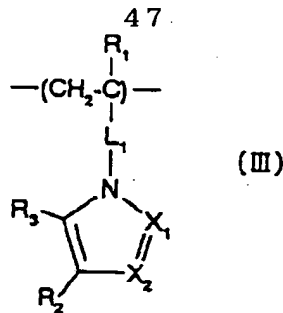
【0074】一般式 (I) で表される構造を有するポリマーのうち、本発明において特に好適に用いられるものは、下記一般式 (III) ~ (V) で表される構造を有するポリマーである。

40 【0075】

【化30】

【0073】一般式 (I) 中、 $\text{R}_1$  は水素原子またはメチル基を示す。 $\text{L}_1$  は単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合またはこれらの結合を含有していても\*50



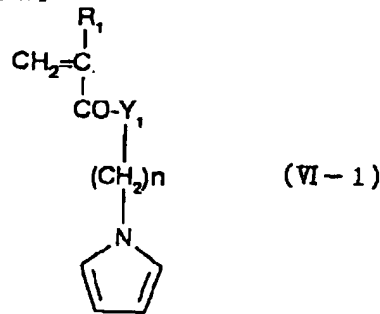


【0076】一般式 (III) ~ (V) 中、 $R_1$  は水素原子またはメチル基を示す。 $L_1$  は単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合またはこれらの結合を含有していてもよい炭素数20以下の2価の有機基を表す。 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  及び $R_7$ は同じでも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の有機基を示し、該有機基中には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のヘテロ原子を含んでいてもよい。また $R_2$ と $R_3$ 、 $R_4$ と $R_5$ 及び $R_6$ と $R_7$ が、それぞれ一緒になって縮環した環を形成していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、炭素数10個以下のアルコキシ基、または炭素数10個以下のアリールオキシ基が好ましい。

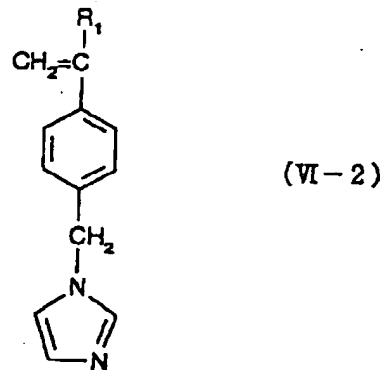
【0077】 $X_1$  および $X_2$  は同じでも異なってもよく、窒素原子または $C-R_{11}$ を示す。 $R_{11}$ は水素原子又は炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 $X_3$  は $N-R_{12}$ 、酸素原子または硫黄原子を示す。 $R_{12}$ は水素原子又は炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 $X_4$ は、窒素原子または $C-R_{13}$ を示す。 $R_{13}$ は水素原子又は炭素

10 【0078】

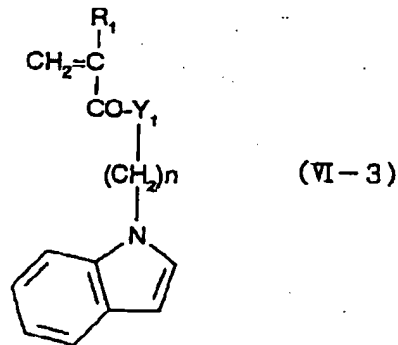
【化31】



20



30



40

【0079】

【化32】

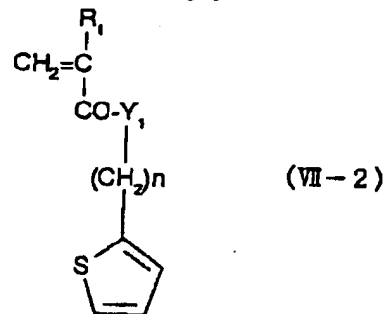
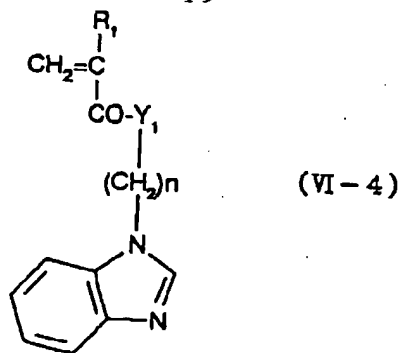
50

(26)

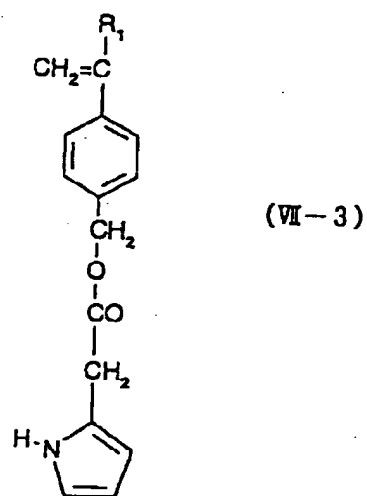
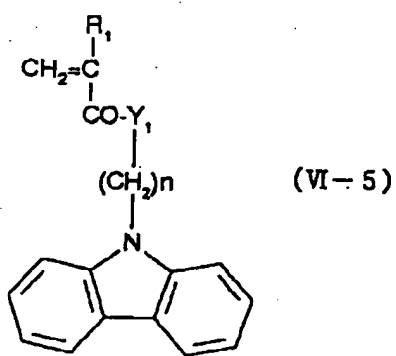
特開2001-109143

49

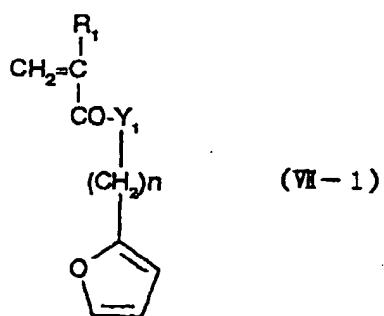
50



10



20

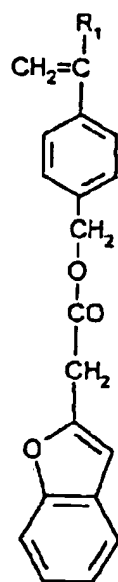


【0081】  
【化34】

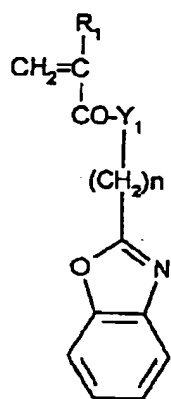
30

【0080】  
【化33】

51



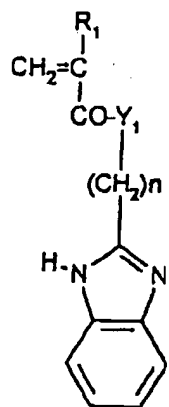
(VII-4)



(VI-5)

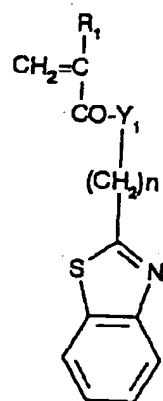
【0082】  
【化35】

52



(VII-6)

10



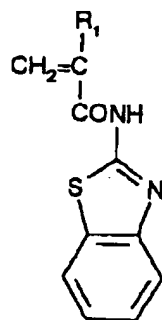
(VII-7)

20

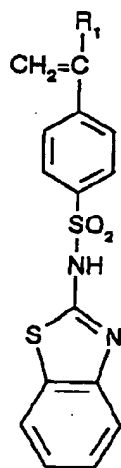
30

【0083】  
【化36】

53



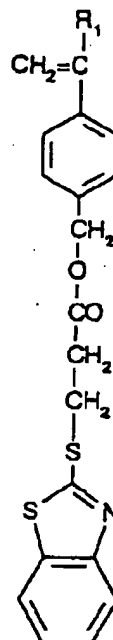
(VII-8)



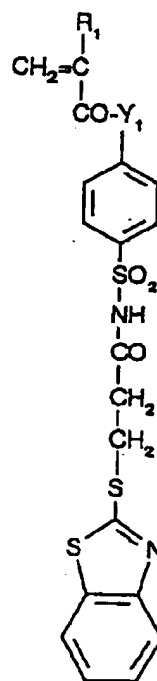
(VII-9)

【0084】  
【化37】

54

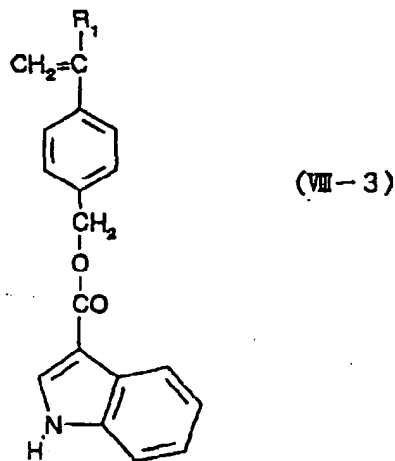
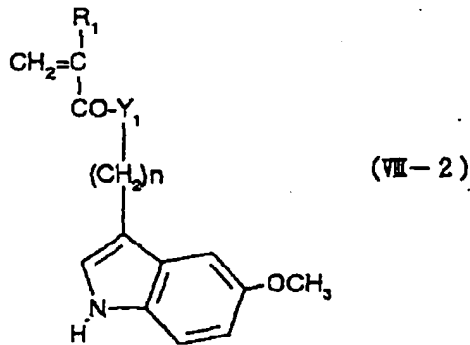
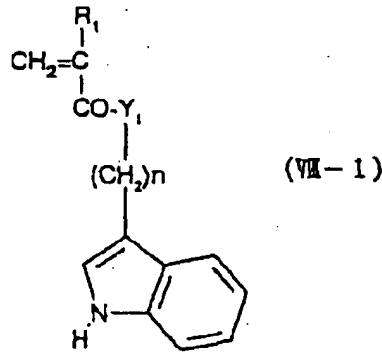


(VII-10)



(VII-11)

【0085】  
【化38】



【0086】これらのモノマーの内、例えば(VI-3)の様にベンゼン環が一つ縮環したものは、縮環してないものに比べ画像部の膜強度が良好であり、かつベンゼン環が2つ縮環したものに比べ現像液への溶解性が良好であるため、特に好ましい。

【0087】複素環基を有するポリマーとしては、このようなモノマーの少なくともいずれか一つをラジカル重合することにより得られるポリマーを使用することが好ましく、前記した如きモノマーのみを用いた単独重合体や2種以上を用いた共重合体の双方を使用することができる。

【0088】本発明において、さらに好適に使用されるポリマーは、一般式(I)で表されるモノマーの少なくともいずれか一つと、カルボン酸等の酸性基を有するモノマーとを、ラジカル重合することにより得られる共重合体である。ただし、一般式(I)で表されるモノマーの構造中に、酸性基がすでに含有されている場合は、他の酸性基を有するモノマーとの共重合体とする必要はない。

【0089】これらの化合物に存在する「酸存在下で架橋剤と反応しうる官能基」としては、水酸基、又は複素環を有する化合物が製造が容易である点及び、臭気の観点から好ましく、さらに、低分子化合物よりはポリマーとなっている化合物が好ましい。

【0090】(b)架橋性化合物は、本発明の硬化性組成物に対して5~99重量%含まれることが好ましく、さらに20~70重量%含まれることが好ましい。含有量が5重量%未満であると膜強度が低く、99重量%を超えると画像を形成し難くなり、いずれも好ましくない。

【0091】本発明の硬化性組成物には、前記必須成分の他に、感度や安定性、その他の特性を改良するため、本発明の効果を損なわない範囲で、種々の添加剤を併用することができる。

【0092】本発明において、上述の酸、架橋成分発生剤は光又は熱により分解し酸及び架橋剤を生成する。この(a)化合物にエネルギーを露光により付与する場合、化合物が照射光の波長域に吸収を有するときには、特に分光増感剤を用いる必要はない。しかしながら、照射光の波長が酸、架橋成分発生剤の吸収域と異なる場合には、分光増感剤を添加することが必要である。可視光線を照射する場合に用いられる分光増感剤としては、従来より光ラジカル重合型の画像記録材料に用いられている公知の分光増感剤を使用することができる。具体的には、例えば、特開平4-219756号に記載されているエオシン類や、特開平2-244050号及び特願平7-23133号に記載されているチアゾリジノン骨格を有する色素が挙げられる。なお、本発明の硬化性組成物はラジカル重合性の多官能モノマーを含むものではないにもかかわらず、前記光ラジカル重合型において有効な分光増感剤が本発明においても有効である理由は明確ではない。

【0093】本発明の硬化性組成物には、(c)赤外線吸収剤を添加することが好ましい。赤外線吸収剤の併用により、赤外線を発するレーザーで画像記録可能となり、また、エネルギー付与の際に光/熱変換効率が向上する。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、酸を発生する官能基の酸を発生する機能、架橋反応性等が促進されるものである。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に

吸収する染料又は顔料である。好ましくは、波長760 nmから1200 nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。このような赤外線吸収剤としては、特開平10-203037号公報の段落番号〔0054〕～〔0064〕に記載のものが好ましく挙げられる。

【0094】また、本発明者らが先に提案した特願平10-88982号明細書の段落番号〔0018〕～〔0034〕に記載の如き、特定のオニウム塩構造を有する赤外線吸収剤も好適なものとして挙げられる。

【0095】本発明の特徴は、(a)分子内に、エネルギー付与により、酸を発生する基と架橋剤を発生する基とを有する化合物を含むことにあり、これらの働きで架橋構造を形成するものであるが、本発明の硬化性組成物には、さらに感度を向上させるために、前記化合物とは別に、本発明の効果を損なわない限りにおいて酸発生剤、或いは架橋剤を含んでもよい。

【0096】ここで用い得る酸発生剤、架橋剤は、公知のものを安定性等を考慮して、適宜選択して用いることができる。酸発生剤は、光、熱又は電子線により酸を発生する化合物であり、赤外線の照射や、100℃以上の加熱によって分解し酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましいのは、先に挙げた官能基と同様である。

【0097】本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、US4,708,925号や特開平7-20629号に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,63

2,703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号及び特開平1-102457号の各公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、US5,135,838号やUS5,200,544号に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。さらに、特開平2-100054号、特開平2-100055号及び特願平8-9444号に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。

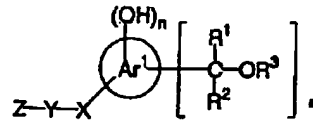
【0098】これらの酸発生剤は、硬化性組成物に対し0～30重量%添加され、好ましくは0～25重量%、より好ましくは0.1～20重量%の割合で添加される。添加量が30重量%を越える場合は、経時により感度変動が起こりやすくなり、安定性が低下するため好ましくない。

【0099】これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。なお、ここに挙げた酸発生剤は、紫外線照射によっても分解できるため、本発明の画像記録材料は、赤外線だけではなく紫外線の照射によっても画像記録可能である。

【0100】本発明の酸架橋層に用い得る架橋剤は、酸の存在下で架橋する化合物であれば、特に制限はないが、下記一般式(I)で表されるフェノール誘導体(以下、適宜、低分子フェノール誘導体と称する)、下記一般式(II)で表される、環上に2又は3個のヒドロキシメチル基を有するフェノール環を分子内に3個以上有する多核型フェノール性架橋剤、レゾール樹脂等や、それらの混合物が使用される。

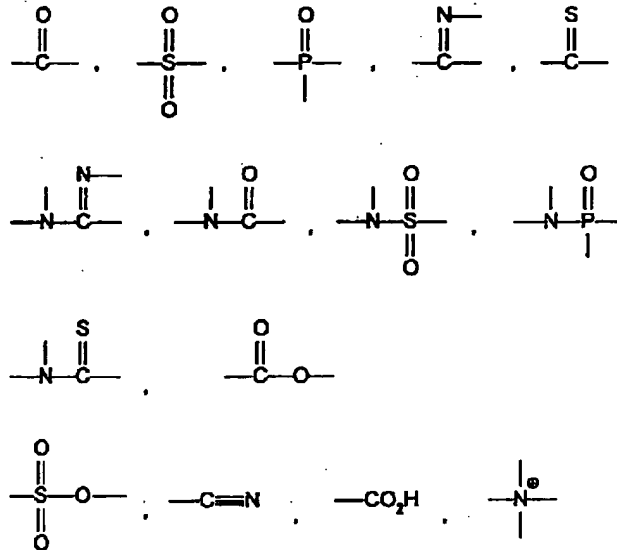
【0101】

【化39】



一般式(1)

Y:

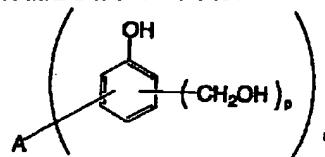


【0102】式中、 $\text{Ar}^1$  は、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環を示す。 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素数12個以下の炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$  は、水素原子または炭素数12個以下の炭化水素基を示す。 $m$ は、2~4の整数を示す。 $n$ は、1~3の整数を示す。 $X$ は2価の連結基を示し、 $Y$ は前記の部分構造を有する1価乃至4\*

\* 価の連結基或いは末端が水素原子である官能基を示し、 $Z$ は $Y$ が末端基である場合には存在せず、或いは、 $Y$ の連結基の数に応じて存在する1価乃至4価の連結基又は官能基を示す。

【0103】

【化40】



一般式(II)

【0104】式中、 $A$ は、炭素数1~20の $r$ 価の炭化水素連結基を示し、 $r$ は3~20の整数を示す。 $p$ は、2~3の整数を示す。このような架橋剤としては、本発明者が先に提案した特願平10-203925号明細書の段落番号【0010】~【0075】に詳細に記載されている。また、本発明において用いられる他の架橋剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基、ビニルエーテル基、アルデヒド基又はケトン基を有する化合物である。好ましくはこれらの架橋性官能基が芳香環に直接結合した化合物が挙げられる。具体的には、メチロールメラミン、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げら※50

※れる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。

【0105】しかしながら、これらの架橋剤は熱に対して不安定であり、酸架橋層を作製したあとの保存時の安定性があまりよくない。これに対し、分子内にベンゼン環に結合する2個以上のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有し、かつベンゼン核を3~5個含み、さらに分子量が1,200以下であるフェノール誘導体は、保存時の安定性も良好であり、本発明において最も

好適に用いられる。アルコキシメチル基としては、炭素数6以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシメチル基及び2-メトキシ-1-プロポキシメチル基のように、アルコキシ置換されたアルコキシメチル基も好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号、およびEP632003A1等に記載されている化合物を挙げることができる。

【0106】本発明において、架橋剤は硬化性組成物中、0~40重量%、好ましくは0~30重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が40重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。本発明の硬化性組成物は好適な支持体の上に塗布することで、平版印刷版原版やフォトレジストなどの画像形成材料として好適に使用しうる。本発明の硬化性組成物でこのような画像形成材料の記録層を形成する場合、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。

【0107】例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）、アイゼンズピロンブルーC-RH（保土ヶ谷化学（株）製）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。

【0108】これらの染料を添加することにより、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすくなるため、添加する方が好ましい。なお、添加量は、硬化性組成物の全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

【0109】また、本発明における硬化性組成物を平版印刷版の記録層に用いる場合、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0110】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセ

リド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0111】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0112】さらに、本発明の硬化性組成物中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0113】本発明の硬化性組成物により画像形成材料の記録層を形成する場合には、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに、0.5~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。また、フォトレジストに用いる場合には0.01~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに0.1~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、記録層の皮膜特性は低下する。

【0114】本発明における記録層形成用の塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量



は、全記録層固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0115】<支持体>本発明の硬化性組成物をネガ型の画像記録材料として用いる場合、これに用い得る支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば、公知のものを使用することができ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、アロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0116】好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板、及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は総量で10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。支持体として用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。また、支持体として用いられるプラスチックフィルムの厚みは、その強度、耐久性、透明性などにより目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、ポリエステルフィルムで、およそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm程度である。

【0117】支持体としてアルミニウム板を用いる場合、アルミニウム板は、常法により、粗面化、陽極酸化、親水化処理等が施される。即ち、アルミニウム基材を、目的に応じて、適宜、機械的に粗面化処理する工程、化学的にエッチング処理する工程、酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程、陽極酸化処理する工程、親水化処理する工程、等を施して支持体を形成する。

【0118】本発明の硬化性組成物により画像記録材料

における構成層を塗布、形成する前に、必要に応じて前記支持体上に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類；及びトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。また、前述したジアゾニウム化合物を下塗りすることも好ましい。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当である。

【0119】以上のようにして、支持体上に本発明の硬化性組成物からなる記録層を設けることで、ネガ型画像記録材料を得ることができる。本発明に係るネガ型画像記録材料は、所定量のエネルギー付与、具体的には、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などの光照射、γ線などの電子線照射、サーマルヘッドによる熱的な記録が可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。このようなエネルギー付与を画像様に行なうとその部分のみ硬化し、画像部を形成する。その後、硬化しなかった部分（非画像部）を現像工程により除去し、画像形成が完了する。

【0120】本発明においては、露光等エネルギー付与による画像書き込み後、すぐに現像処理を行ってもよいが、露光、加熱などのエネルギー付与工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理をする場合その条件は、60℃~150℃の範囲内で5秒~5分間行うことが好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーターやセラミックヒーターにより画像形成材料と接触しつつ加熱する方法、及びランプや温風による非接触の加熱方法等が挙げられる。この加熱処理により、レーザ、光、電子線照射、あるいは像様の加熱時、記録に必要なエネルギーを減少させることができる。

【0121】必要に応じて加熱処理を行った後、本発明に係る画像形成材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0122】アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明に係る現像液及び補充液としては従来より知られているものは特に制限なく使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウ

ム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

【0123】これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液の一例は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0124】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された画像形成材料は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不\*

(下塗り液組成)

・β-アラニン	0.1 g
・フェニルホスホン酸	0.05 g
・メタノール	40 g
・純水	60 g

その処理されたアルミ支持体上に次の下記組成の硬化性組成物(溶液I)を塗布し、100℃、1分間乾燥し、1g/m<sup>2</sup>の平版印刷版原版Iを得て、各々実施例1～※

(溶液I)

・ポリマー(メタクリル酸/ベンジルメタクリレート =3/7、Mw20000)	2.5 g
・(a) 酸、架橋成分発生剤(表1に記載の化合物)	0.8 g
・(b) 低分子化合物(表1に記載の化合物)	1.0 g
・赤外線吸収剤DX-1(下記構造)	0.5 g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本 インキ化学工業(株)製)	0.06 g
・着色剤(VPB-Naps: 保土ヶ谷化学(株)製)	0.04 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	20 g
・メチルエチルケトン	20 g
・メタノール	15 g

【0129】

★ ★【表1】

\* 感脂化液で後処理される。本発明に係る画像形成材料を平版印刷版原版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。前述の画像形成材料としては、本発明の硬化性組成物を平版印刷版原版の記録層として用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明の用途はこれに限定されず、光、熱などのエネルギー付与による硬化するネガ型の画像形成材料の記録層として、種々の応用が可能であり、その用途は多岐にわたる。

【0125】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0126】(実施例1～7)

〔支持体の作製〕厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミンストーン水懸濁液を用い、その表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃で25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに2%  $\text{HNO}_3$  に20秒間浸漬して水洗した。このときの砂目立ての裏面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を、7%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆重量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0127】

※7とした。

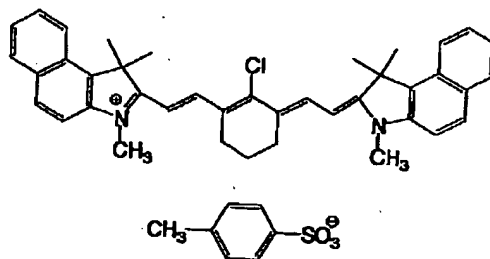
【0128】

No.	(a)酸、架橋成分発生剤	(b)低分子化合物	密度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	経時でのエネルギー変化 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
実施例1	I-2	A-I-5	140	10
実施例2	II-1	A-I-5	140	10
実施例3	III-1	A-I-5	145	10
実施例4	I-23	A-II-7	140	10
実施例5	I-35	B-7	145	10
実施例6	II-6	C-1	145	10
実施例7	II-9	C-2	145	10
	架橋剤/酸発生剤	(b)低分子化合物		
比較例1	ニトロベンズアルデヒド/SX-1	A-I-5	200	30
比較例2	2-フェニルシクロヘキサノール/SX-1	C-2	220	35

【0130】

\* \* 【化41】

DX-1

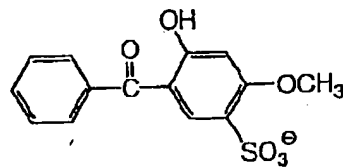
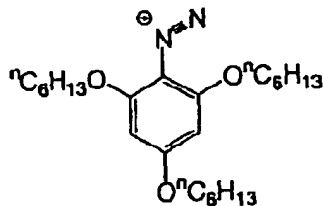


【0131】(比較例1、2)前記溶液Iにおいて、  
(a)酸、架橋成分発生剤に変えて、架橋剤としてニトロベンズアルデヒドを0.4g、酸発生剤として下記構造のSX-1を1.8g添加し、表1に記載の(b)低分子化合物を用いた他は、実施例1と同様にして平版印刷版原版を作成し、比較例1とした。また、(a)酸、架橋成分発生剤に変えて、架橋剤として2-フェニルシクロヘキサノール※  
酸発生剤SX-1

※シクロヘキサノールを0.44g、発生剤として下記構造のSX-1を1.8g添加し、表1に記載の(b)低分子化合物を用いた他は、実施例1と同様にして平版印刷版原版を作成し、比較例2とした。

【0132】

【化42】



【0133】(実施例8~13)実施例1~7と同様に40★の平版印刷版原版IIを得て、各々実施例8~13として処理されたアルミ版上に下記組成の硬化性組成物(溶液II)を塗布し、100℃、1分間乾燥し、1g/m<sup>2</sup>★

【0134】

(溶液II)

- ・(b)ポリマー(表2に記載のポリマー) 2.5g
- ・(a)酸、架橋成分発生剤(表2に記載の化合物) 1.0g
- ・赤外線吸収剤DX-2(下記構造) 0.5g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.06g
- ・着色剤(VPB-Naps: 保土ヶ谷化学(株)製) 0.04g
- ・γ-ブチロラクトン 20g

69

・メチルエチルケトン  
・メタノール

70

15 g  
15 g

【0135】

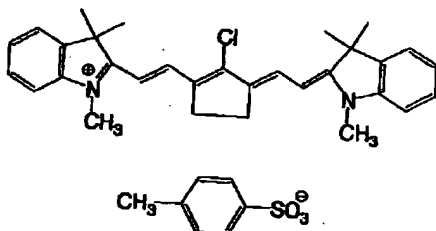
\* \* 【表2】

	(a)酸架橋成分発生剤	(b)ポリマー	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	経時でのエネルギー変化 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例8	I-1	BP-1	140	10
実施例9	II-6	BP-1	140	15
実施例10	I-11	BP-2	135	10
実施例11	III-4	BP-2	140	15
実施例12	I-29	BP-3	140	10
実施例13	II-11	BP-4	140	15
	架橋剤/酸発生剤	(b)ポリマー		
比較例3	2-フェニルシクロヘキサノール/SX-1	BP-1	160	35
比較例4	ニトロベンズアルデヒド/SX-1	BP-2	165	35

【0136】

【化43】

DX-2



※【0139】(画像形成とその評価) 前記で得られた実施例及び比較例の各平版印刷版原版を波長830~850nm程度の赤外線を発する半導体レーザーで画像様に露光した。露光後、パネルヒーターにて、110℃で15秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液DN-3C(1:2の比率で水で希釈)で現像し、水洗した。これらの際得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。

【0140】また、保存安定性を調べるために、レーザー露光前の平版印刷版原版を高温条件下(60℃)3日間放置し、その後、高温条件下の保存原版を前記と同様にしてレーザー露光し、記録に必要なエネルギー量を算出し、高温条件下での保存前と保存後のエネルギー量の差を調べた。この差が実質的に20mJ/cm<sup>2</sup>以下であることが、製造上好ましく、保存安定性が良好であると評価される。これらの結果を前記表1及び表2に示した。

【0141】表1及び表2の結果より、本発明の硬化性組成物を記録層として用いた平版印刷版原版は、感度が高く、保存安定性にも優れることがわかった。一方、酸発生剤と架橋剤とを別々に添加した比較例の平版印刷版は、同じポリマーや低分子化合物を用いた実施例に比べて感度がやや劣り、保存安定性は実用上問題のあるレベルであることがわかった。

【0142】

【発明の効果】本発明によれば、経時安定性が良好であり、且つ、高感度の、画像形成材料に有用な硬化性組成物を得ることができた。

【0137】表中に略号で記載の(b)架橋性成分であるポリマーの詳細は以下の通りである。

BP-1: ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸 (7/3 分子量25,000)

BP-2: 特開平10-203037のBP-1

BP-3: ポリヒドロキシスチレン(マルカリンカー MH2P, 丸善石油化学(株))

BP-4: ノボラック樹脂(m/p=6/4, Mw=10,000)

【0138】(比較例3、4) 前記溶液IIにおいて、(a)酸、架橋成分発生剤に変えて、架橋剤として2-フェニルシクロヘキサノールを0.5g、酸発生剤として前記SX-1を1.8g添加し、表2に記載の(b)ポリマーを用いた他は、実施例8と同様にして平版印刷版原版を作成し、比較例3とした。また、(a)酸、架橋成分発生剤に変えて、架橋剤としてニトロベンズアルデヒドを0.5g、酸発生剤として前記SX-1を1.8g添加し、表2に記載の(b)ポリマーを用いた他は、実施例8と同様にして平版印刷版原版を作成し、比較例4とした。

※

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AB03 AC01 AC03 AC06 AC08  
AD01 BC83 BC86 BD02 BD07  
BD10 BD12 BD27 BD29 BE00  
BE04 BE10 CA41 CB29 CB45  
CC11 CC20 FA29  
2H096 AA07 BA06 BA20 EA01 EA02  
EA04 EA06 EA23 FA01 GA08  
4J031 CA06 CA32 CA82 CA83  
4J033 CA01 CA13 CA14 CA18 CA19  
GA11 GA12

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-109143

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
C08G 85/00  
G03F 7/00  
// C08G 8/38  
C08G 16/00

---

(21)Application number : 11-281143

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1999

(72)Inventor : SHIMADA KAZUTO  
KUNIDA KAZUTO

---

## (54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition having good aging stability and high sensitivity-and-useful as an image forming material.

SOLUTION: The curable composition has (a) a compound having groups which separately generates an acid and a crosslinking agent when energy is applied in one molecule and (b) a compound containing two or more functional groups capable of reacting with the crosslinking agent in the presence of the acid in one molecule.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About the hardenability constituent hardened by giving the energy by light, heat, the electron ray, etc., in detail, this invention is excellent in sensitivity and preservation stability, and relates to the hardenability constituent which can be used suitable for the record layer of a photoresist and the lithography version etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The hardenability constituent hardened by giving the energy by light, heat, the electron ray, etc. has a common material which is used widely by the image formation material of negative molds, such as a record layer of the photoresist and the lithography version which harden only an energy grant portion and serve as the picture section, and forms and hardens bridge formation from the intensity of the picture section after hardening, and a viewpoint of stability especially.

[0003] The hardenability constituent using already well-known acid crosslinking reaction usually had the common thing containing the polymer which has the acid generator which supplies the acid for making a cross linking agent and crosslinking reaction occur, and the functional group which participates in bridge formation, or its precursor. Since a cross linking agent and an acid generator lived together in the system with such same hardenability constituent, the part will cause bridge formation by the passage of time, and degradation with the passage of time had taken place. Generally such a negative-mold image formation material is used as a record layer of the lithography version. For example, with this record material, the heat mode laser correspondence negative-mold image recording material by acid bridge formation is indicated, and by laser exposure, the difference of development nature appears in the exposure section and the unexposed section because an acid is generated from an acid generator and a binder and a cross linking agent occur crosslinking reaction with an acid, and the picture is formed in JP,7-20629,A.

[0004] However, a binder, a cross linking agent, or cross linking agents caused crosslinking reaction thermally at the time of preservation, or the acid generator decomposed at the time of preservation, this record material had concern of crosslinking reaction being triggered, and the problem was in stability. Moreover, when a stable cross linking agent, a stable acid generator, etc. were thermally chosen in consideration of stability, there was a problem that sensitivity became inadequate. Although various additives are added or a change of a cross linking agent, a binder, and an acid generator has been made in order to reconcile the sensitivity and stability of such a hardenability constituent, there is no radical solution and the present condition is still that the satisfying thing is not obtained practically.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in this invention being made in consideration of the above-mentioned trouble, the purpose of this invention passing, and the Tokiyasu quality providing the image formation material of high sensitivity with a useful hardenability constituent good.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, in the molecule, this

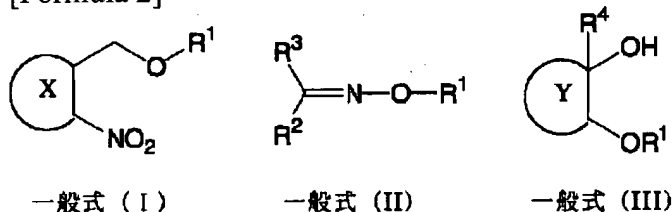


invention persons found out that the above-mentioned trouble could be solved by using the compound which has the both sides of the functional group which generates an acid, and the functional group which generates a bridge formation component, and completed this invention. That is, the hardenability constituent of this invention is characterized by having a cross linking agent and a compound containing two or more functional groups which can react under acid existence into the (a) molecule the compound which has the basis which generates an acid by energy grant, and the basis which generates a cross linking agent, and into the (b) molecule. In the (b) molecule used here, it is desirable that it is more than a kind in the compound containing two or more functional groups which can react with a cross linking agent under acid existence as which the functional group which can react is chosen from a hydroxyl, a thiol group, and a heterocycle with a cross linking agent under acid existence.

[0007] Moreover, it is desirable that it is the compound which has the structural unit expressed with the following general formula (I) or a general formula (III) as a compound which has the basis which generates an acid, and the basis which generates a cross linking agent by energy grant in the (a) molecule.

[0008]

[Formula 2]



[0009] R1 expresses among a formula COR, SO<sub>2</sub>R, PO<sub>2</sub>R, and PO<sub>3</sub>R (it is here and R expresses the alkyl group which may be replaced, an aryl group, an ARUKENIRU machine, and an alkynyl group). R2 and R3 express the alkyl group and aryl group which may be replaced, an ARUKENIRU machine, an alkynyl group, or a cyano group. R4 expresses a hydrogen atom or the alkyl group which may be replaced, an aryl group, an ARUKENIRU machine, and an alkynyl group. In X, a ring or a ring compound, and Y express a ring compound.

[0010] In addition, in this invention, "energy grant" points out "the optical irradiation, heating, or more than a kind of electron beam irradiation" of sufficient amount for making the compound which has the basis which generates an acid, and the basis which generates a cross linking agent generate an acid and a cross linking agent by energy grant in the (a) molecule.

[0011] A cross linking agent is protected, does not show activity and does not react with a binder with time until it is generating the acid contributed to crosslinking reaction by energy grant in the (a) molecule in the hardenability constituent of this invention using the compound which has the basis which generates an acid, and the basis which generates a cross linking agent, and a cross linking agent by energy grant from the same compound and is exposed or heated. Since the acid is also held in the form of stable ester compared with the onium salt, it is stable with time. Moreover, when energy is given by exposure or heating and an acid and a cross linking agent occur, both sides will exist in a spatially near place in one molecule, and it is thought that high sensitivity-ization can be attained. If (c) infrared-absorption agent is further contained in the hardenability constituent at this time, while record by infrared-laser exposure will be attained, generating of an acid and acid crosslinking reaction will be promoted by the heat generated by light-and-heat conversion, and it is desirable also from a viewpoint of sensitivity.

[0012] An intramolecular-oxidation-reduction reaction occurs at the time of exposure and heating, and the compound which has the structural unit of the aforementioned general formula (I) held in the desirable (a) molecule as a compound which has the basis which generates an acid, and the basis which generates a cross linking agent by energy grant generates an acid and an aldehyde. This aldehyde serves as a binder which has a nucleophilic functional group, and a cross linking agent which reacts by making into a catalyst the acid generated simultaneously. Moreover, N-O combination is cut at the time of

exposure and heating, and the compound which has the structural unit of a general formula (II) forms an acid, a ketone, an aldehyde, or an azine. A ketone, an aldehyde, or an azine serves as a binder which has a nucleophilic functional group, and a cross linking agent which reacts by making the generated acid into a catalyst. The compound which has the structural unit of a general formula (III) causes pinacol transition at the time of exposure and heating, and generates a ketone and an acid. This ketone serves as a binder which has a nucleophilic functional group, and a cross linking agent which reacts by making the generated acid into a catalyst.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The hardenability constituent of this invention in the (a) molecule by energy grant The compound (an acid and a bridge formation component generating agent are called suitably hereafter) which has the basis which generates an acid, and the basis which generates a cross linking agent, and in the (b) molecule, although characterized by having a cross linking agent and a compound (a cross-linking compound being called suitably hereafter) containing two or more functional groups which can react under acid existence (c) It may be desirable that an infrared-absorption agent is included and it may also contain various well-known additives, such as a sensitizer, further if needed.

[0014] Each compound used for the hardenability constituent of this invention is explained one by one. Light, heat, or an electron ray is activated and the (a) acid in <acid and bridge formation component generating (a) Agent> this invention and a bridge formation component generating agent express the compound which generates an acid and a cross linking agent by the oxidation-reduction reaction, the transition reaction, the cutting reaction, etc. from one molecule. As a generated acid, a carboxylic acid, a sulfonic acid, a phosphoric acid, etc. are desirable. It is a desirable mode that it is the compound which has an aldehyde, a ketone, an azine, and an imino group as an example which generates a cross linking agent.

[0015] What has the structural unit expressed with the aforementioned general formula (I) or a general formula (III) as these compounds is mentioned preferably. By irradiation of light or an electron ray, the compound which has the structural unit expressed with a general formula (I) triggers an intramolecular-oxidation-reduction reaction, and forms o-oximido benzaldehyde and the acid (the carboxylic acid, the sulfonic acid, phosphoric acid) which have a function as a cross linking agent. Moreover, if heated, also thermally, a reaction will be caused within a molecule and it will be thought like cases, such as optical irradiation, that o-oximido benzaldehyde and an acid (a carboxylic acid, a sulfonic acid, phosphoric acid) are formed. R1 expresses COR, SO<sub>2</sub>R, PO<sub>2</sub>OR, and PO<sub>3</sub>R (it is here and R expresses the alkyl and aryl group which may be replaced) among the aforementioned general formula (I).

[0016] When R expresses an alkyl group, as an alkyl group, a carbon atomic number can mention the shape of a straight chain to 1-20, the letter of branching, and an annular alkyl group. As the example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, A pentyl machine, a hexyl machine, a heptyl machine, an octyl machine, a nonyl machine, a decyl group, A undecyl machine, a dodecyl machine, a tridecyl machine, a hexadecyl machine, an octadecyl machine, A ray KOSHIRU machine, an isopropyl machine, an isobutyl machine, s-butyl, t-butyl, An isopentyl machine, a neopentyl machine, 1-methyl butyl, an iso hexyl machine, a 2-ethylhexyl machine, 2-methyl hexyl machine, a cyclohexyl machine, a cyclopentyl group, 2-norbornyl machine, etc. can be mentioned. In these, the annular alkyl group to the shape of a straight chain to the carbon atomic numbers 1-12, the letter of branching to the carbon atomic numbers 3-12, and the carbon atomic numbers 5-10 is more desirable.

[0017] When R expresses a substitution alkyl group, as the substituent The monovalent nonmetallic atomic group except hydrogen is used. as a desirable example A halogen atom (-F, -Br, -Cl, -I), a hydroxyl, an alkoxy group, An aryloxy machine, a sulfhydryl group, an alkyl thio machine, an aryl thio machine, An alkyl dithio machine, an aryl dithio machine, the amino group, N-alkylamino machine, The N and N-dialkylamino machine, N-arylamino machine, N, and N-diaryl amino group, An N-alkyl-N-arylamino machine, an acyloxy machine, a carbamoyloxy machine, N-alkyl carbamoyloxy machine, N-aryl carbamoyloxy machine, An N and N-dialkyl carbamoyloxy machine, N, and N-diaryl carbamoyloxy machine, An N-alkyl-N-aryl carbamoyloxy machine, an alkyl sulfoxy machine, An aryl

sulfoxy machine, an acyl thio machine, the acylamino machine, N-alkyl acylamino machine, N-aryl acylamino machine, a ureido machine, an N'-alkyl ureido machine, An N' and N'-dialkyl ureido machine, N'-aryl ureide machine, N', and N'-diaryl ureido machine, An N'-alkyl-N'-aryl ureide machine, N-alkyl ureido machine, N-aryl ureide machine, an N'-alkyl-N-alkyl ureido machine, An N'-alkyl-N-aryl ureide machine, N', and N'-dialkyl-N-alkyl ureido machine, N' and N'-dialkyl-N-aryl ureide machine, N'-aryl-N-alkyl ureido machine, N'-aryl-N-aryl ureide machine, N', and N'-diaryl-N-alkyl ureido machine, N', and N'-diaryl-N-aryl ureide machine, [0018] N'- an alkyl-N'-aryl-N-alkyl ureido machine and N' -- a - alkyl-N'-aryl-N-aryl ureide machine -- An alkoxy carbonylamino machine, an aryloxy carbonylamino machine, An N-alkyl-N-alkoxy carbonylamino machine, an N-alkyl-N-aryloxy carbonylamino machine, An N-aryl-N-alkoxy carbonylamino machine, an N-aryl-N-aryloxy carbonylamino machine, A formyl machine, an acyl group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, An aryloxy carbonyl group, a carbamoyl group, N-alkyl carbamoyl group, N and N-dialkyl carbamoyl group, N-aryl carbamoyl group, An N and N-diaryl carbamoyl group, an N-alkyl-N-aryl carbamoyl group, An alkyl sulfinyl machine, an aryl sulfinyl machine, an alkyl sulfonyl machine, An aryl sulfonyl machine, a sulfonic group (-SO<sub>3</sub>H), and its conjugate-base machine (A sulfonate group is called hereafter), an alkoxy sulfonyl machine, an aryloxy sulfonyl machine, SURUFINA moil machine, N-alkyl SURUFINA moil machine, N, and N-dialkyl SURUFINA moil machine, N-aryl SURUFINA moil machine, a N,N-diarylsulfamoyl group, An N-alkyl-N-aryl SURUFINA moil machine, a sulfamoyl group, N-alkyl sulfamoyl group, N, and N-dialkyl sulfamoyl group, N-arylsulfamoyl group, an N,N-diaryl sulfamoyl machine, An N-alkyl-N-arylsulfamoyl group, a phosphono group (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), and its conjugate-base machine (A HOSUFONATO machine is called hereafter), a dialkyl phosphono group (-PO<sub>3</sub>(alkyl) 2), A diaryl phosphono group (-PO<sub>3</sub>(aryl) 2), an alkyl aryl phosphono group (-PO<sub>3</sub> (alkyl) (aryl)), A monoalkyl phosphono group (-PO<sub>3</sub>H (alkyl)) and its conjugate-base machine (henceforth) The monoalkyl phosphono group (-PO<sub>3</sub>H (aryl)) called an alkyl HOSUFONATO machine and its conjugate-base machine (henceforth) The HOSUFONO oxy-basis (-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) called an aryl HOSUFONATO machine and its conjugate-base machine (henceforth) The dialkyl HOSUFONO oxy-basis called a HOSUFONATOOKISHI machine (-OPO<sub>3</sub>(alkyl) 2), A diaryl HOSUFONO oxy-basis (-OPO<sub>3</sub>(aryl) 2), an alkyl aryl HOSUFONO oxy-basis (-OPO<sub>3</sub> (alkyl) (aryl)), A monoalkyl HOSUFONO oxy-basis (-OPO<sub>3</sub>H (alkyl)) and its conjugate-base machine (henceforth) The monoalkyl HOSUFONO oxy-basis (-OPO<sub>3</sub>H (aryl)) called an alkyl HOSUFONATO oxy-basis and the conjugate-base machine (an aryl force HONATO oxy-basis is called henceforth) and a cyano group, a nitro group, an aryl group, an alkenyl machine, an alkynyl group, etc. are mentioned.

[0019] As an example of the alkyl group in these substituents The above-mentioned alkyl group is mentioned. as an example of an aryl group A phenyl group, a biphenyl machine, a naphthyl group, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl machine, A KUMENIRU machine, a chlorophenyl machine, a BUROMO phenyl group, a chloro methylphenyl machine, A hydroxyphenyl machine, a methoxyphenyl machine, an ethoxy phenyl group, A phenoxyphenyl machine, an acetoxyphephenyl machine, a benzo yloxy phenyl group, A methylthio phenyl group, a phenylthiophenyl machine, a methylamino phenyl group, A dimethylamino phenyl group, an acetylamino phenyl group, a carboxyphenyl machine, A methoxycarbonyl phenyl group, an ethoxy phenyl carbonyl group, a phenoxy carbonyl phenyl group, N-phenylcarbamoyl phenyl group, a phenyl group, a cyano phenyl group, a sulfo phenyl group, a sulfonate phenyl group, a HOSUFONO phenyl group, a HOSUFONATOFENIRU machine, etc. can be mentioned. Moreover, as an example of an alkenyl machine, a vinyl group, 1-propenyl machine, 1-butenyl group, a cinnamyl machine, a 2-chloro-1-ethenyl machine, etc. are mentioned, and an ethynyl machine, 1-propynyl machine, 1-butynyl machine, a trimethylsilyl ethynyl machine, etc. are mentioned as an example of an alkynyl group. As R<sub>5</sub> in an acyl group (R<sub>5</sub>CO-), hydrogen and the above-mentioned alkyl group, and an aryl group can be mentioned. As a still more desirable thing among these substituents, they are a halogen atom (-F, -Br, -Cl, -I), an alkoxy group, an aryloxy machine, an alkyl thio machine, and an aryl thio machine. The acylamino machine, an acyl group, an aryl group, an alkenyl machine, etc. are mentioned.

[0020] On the other hand, as an alkylene machine in a substitution alkyl group, except for any one of the

hydrogen atoms on the alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-20, what was made into the divalent organic residue can be mentioned, and the shape of a straight chain to the carbon atomic numbers 1-12, the desirable letter of branching to the carbon atomic numbers 3-12, and the desirable annular alkylene machine to the carbon atomic numbers 5-10 can be mentioned. As a desirable example of the substitution alkyl group obtained by combining this substituent and an alkylene machine A chloro methyl group, a bromomethyl machine, 2-chloro ethyl group, a trifluoromethyl machine, A methoxymethyl machine, a methoxyethoxy ethyl group, an allyloxy methyl group, A phenoxymethyl machine, a methylthio methyl group, a tolyl thiomethyl machine, an ethylamino ethyl group, A diethylamino propyl group, a morpholino propyl group, an acetyl oxymethyl machine, A benzoyl oxymethyl machine, N-cyclohexylcarbamoyloxy ethyl group, N-phenylcarbamoyloxy ethyl group, an acetyl aminoethyl machine, N-methyl benzoylamino propyl group, a 2-oxo ethyl group, a 2-oxo propyl group, A carboxy propyl group, a methoxycarbonyl ethyl group, an allyloxy carbonyl butyl, A chloro phenoxy carbonylmethyl machine, a carbamoyl methyl group, N-methyl carbamoyl ethyl group, N and N-dipropyl carbamoyl methyl group, N-(methoxypheny) carbamoyl ethyl group, An N-methyl-N-(sulfo phenyl) carbamoyl methyl group, a sulfo butyl, A sulfonate butyl, a sulfamoyl butyl, N-ethyl sulfamoyl methyl group, N and N-dipropyl sulfamoyl propyl group, N-tolyl sulfamoyl propyl group, An N-methyl-N-(HOSUFONO phenyl) sulfamoyl octyl machine, A HOSUFO knob chill machine, a HOSUFONATOHEKISHIRU machine, a diethyl HOSUFO knob chill machine, a diphenyl HOSUFONO propyl group, a methyl HOSUFO knob chill machine, a methyl HOSUFONATO butyl, a tolyl HOSUFONO hexyl machine, [0021] A tolyl HOSUFONATO hexyl machine, a HOSUFONO oxypropyl group, a HOSUFONATOOKISHI butyl, a benzyl, a phenethyl machine, alpha-methyl benzyl, a 1-methyl-1-phenylethyl machine, p-methyl benzyl, a cinnamyl machine, an allyl group, 1-propenyl methyl group, 2-butenyl group, 2-methyl allyl group, 2-methyl propenyl methyl group, 2-propynyl group, 2-butylnyl machine, 3-butylnyl machine, etc. can be mentioned.

[0022] When R expresses an aryl group, as an aryl group, that in which one - the three benzene rings formed the condensed ring, and the thing in which the benzene ring and 5 member unsaturation ring formed the condensed ring can be mentioned, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl machine, a phenan tolyl group, an indenyl group, an ASENAFU thenyl machine, a fluorenyl group, etc. can be mentioned as an example, and a phenyl group and a naphthyl group are more desirable in these.

Moreover, a heterocycle formula (hetero) aryl group besides the above-mentioned ring formula aryl group is contained in an aryl group. What contains the carbon numbers 3-20, such as a pyridyl machine, a furil machine, other quinolyl machines with which the benzene ring condensed the ring, a benzo furil machine, a thioxan ton machine, a carbazol group, and the Indore machine, and 1-5 hetero atoms as a heterocycle formula aryl group is used.

[0023] When R expresses a substitution aryl group, as a substitution aryl group, what has a monovalent nonmetallic atomic group except hydrogen as a substituent is used on the ring formation carbon atom of the above-mentioned aryl group. As an example of a desirable substituent, the above-mentioned alkyl group, a substitution alkyl group, and the thing shown as a substituent [ in / a substitution alkyl group / first ] can be mentioned. As a desirable example of such a substitution aryl group A biphenyl machine, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl machine, a KUMENIRU machine, a chlorophenyl machine, A BUROMO phenyl group, a fluoro phenyl group, a chloro methylphenyl machine, A trifluoromethyl phenyl group, a hydroxyphenyl machine, a methoxypheny machine, A methoxyethoxy phenyl group, an allyloxy phenyl group, a phenoxyphenyl machine; A methylthio phenyl group, a tolyl thiophenyl machine, an ethylamino phenyl group, A diethylaminophenyl machine, a morpholino phenyl group, an acetyloxy phenyl group, A benzoyloxy phenyl group, N-cyclohexylcarbamoyloxy phenyl group, N-phenylcarbamoyloxy phenyl group, an acetyl amino phenyl group, N-methyl benzoylamino phenyl group, a carboxyphenyl machine, a methoxycarbonyl phenyl group, An allyloxy carbonyl phenyl group, a chloro phenoxy carbonyl phenyl group, Carbamoyl phenyl group, N-methyl carbamoyl phenyl group, N, and N-dipropyl carbamoyl phenyl group, N-(methoxypheny) carbamoyl phenyl group, an N-methyl-N-(sulfo phenyl) carbamoyl phenyl group, A sulfo phenyl group, a sulfonate phenyl group, a sulfamoyl phenyl group, N-ethyl sulfamoyl phenyl group, N, and N-dipropyl sulfamoyl phenyl group, N-tolyl

sulfamoyl phenyl group, an N-methyl-N-(HOSUFONO phenyl) sulfamoyl phenyl group, A HOSUFONO phenyl group, a HOSUFONATOFENIRU machine, a diethyl HOSUFONO phenyl group, A diphenyl HOSUFONO phenyl group, a methyl HOSUFONO phenyl group, a methyl HOSUFONATO phenyl group, A tolyl HOSUFONO phenyl group, a tolyl HOSUFONATO phenyl group, an allyl-compound phenyl group, 1-propenyl methylphenyl machine, 2-butenyl phenyl group, 2-methyl allyl-compound phenyl group, 2-methyl propenyl phenyl group, 2-propynyl phenyl group, 2-butylnyl phenyl group, 3-butylnyl phenyl group, etc. can be mentioned.

[0024] When R expresses an alkenyl machine, a substitution alkenyl machine  $[-C(R5)=C(R6)(R7)]$ , an alkynyl group, or a substitution alkynyl group  $[-C^{\ast\ast}C(R8)]$ , a monovalent nonmetallic atomic group can be used as R5-R8. As a desirable example of R5-R8, a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a substitution alkyl group, an aryl group, and a substitution aryl group can be mentioned. What was shown as the above-mentioned example as these examples can be mentioned. As a more desirable substituent of R5-R8, the shape of a hydrogen atom, a halogen atom, and a straight chain of the carbon atomic numbers 1-10, the letter of branching, and an annular alkyl group can be mentioned.

[0025] As an example of an alkenyl machine, a substitution alkenyl machine, an alkynyl group, and a substitution alkynyl group, a vinyl group, 1-butenyl group, 1-pentenyl machine, a 1-hexenyl machine, 1-octenyl group, a 1-methyl-1-propenyl machine, a 2-methyl-1-propenyl machine, a 2-methyl-1-butenyl group, a 2-phenyl-1-ethenyl machine, a 2-chloro-1-ethenyl machine, an ethynyl machine, a propynyl machine, Things desirable as R among the above are an alkyl group, a substituent alkyl group, an aryl group, and a substitution aryl group.

[0026] X expresses an aryl group or a ring compound. When X expresses an aryl group, as an example, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl machine, a phenan tolyl group, an indenyl group, an ASENAFU thenyl machine, a fluorenyl group, etc. can be mentioned, and a phenyl group and a naphthyl group are more desirable in these. Moreover, a heterocycle formula (hetero) aryl group besides the above-mentioned ring formula aryl group is contained in an aryl group. What contains the carbon numbers 3-20, such as a pyridyl machine, a furil machine, other quinolyl machines with which the benzene ring condensed the ring, a benzo furil machine, a thioxan ton machine, and a carbazol group, and 1-5 hetero atoms as a heterocycle formula aryl group is used.

[0027] When a substitution aryl group is expressed, as a substitution aryl group, what has a monovalent nonmetallic atomic group except hydrogen as a substituent is used on the ring formation carbon atom of the above-mentioned aryl group. As an example of a desirable substituent, the above-mentioned alkyl group, a substitution alkyl group, and the thing shown as a substituent [ in / a substitution alkyl group / first ] can be mentioned. As a desirable example of such a substitution aryl group A biphenyl machine, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl machine, a KUMENIRU machine, a chlorophenyl machine, A BUROMO phenyl group, a fluoro phenyl group, a chloro methylphenyl machine, A trifluoromethyl phenyl group, a hydroxyphenyl machine, a methoxyphenyl machine, A methoxyethoxy phenyl group, an allyloxy phenyl group, a phenoxyphenyl machine, A methylthio phenyl group, a tolyl thiophenyl machine, an ethylamino phenyl group, A diethylaminophenyl machine, a morpholino phenyl group, an acetyloxy phenyl group, A benzoyloxy phenyl group, N-cyclohexylcarbamoxyloxy phenyl group, N-phenylcarbamoxyloxy phenyl group, an acetylamino phenyl group, N-methyl benzoylamino phenyl group, a carboxyphenyl machine, a methoxycarbonyl phenyl group, An allyloxy carbonyl phenyl group, a chloro phenoxy carbonyl phenyl group, Carbamoyl phenyl group, N-methyl carbamoyl phenyl group, N, and N-dipropyl carbamoyl phenyl group, N-(methoxyphenyl) carbamoyl phenyl group, an N-methyl-N-(sulfo phenyl) carbamoyl phenyl group, A sulfo phenyl group, a sulfonate phenyl group, a sulfamoyl phenyl group, N-ethyl sulfamoyl phenyl group, N, and N-dipropyl sulfamoyl phenyl group, N-tolyl sulfamoyl phenyl group, an N-methyl-N-(HOSUFONO phenyl) sulfamoyl phenyl group, A HOSUFONO phenyl group, a HOSUFONATOFENIRU machine, a diethyl HOSUFONO phenyl group, A diphenyl HOSUFONO phenyl group, a methyl HOSUFONO phenyl group, a methyl HOSUFONATO phenyl group, A tolyl HOSUFONO phenyl group, a tolyl HOSUFONATO phenyl group, an allyl group, 1-propenyl methyl group, 2-butenyl group, 2-methyl allyl-compound phenyl group, 2-methyl propenyl phenyl group, 2-propynyl phenyl group, 2-butylnyl phenyl group, 3-butylnyl phenyl group, etc. can be

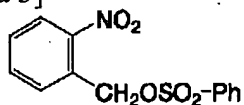
mentioned.

[0028] When R1, R2, and R3 express an alkenyl machine, a substitution alkenyl machine [-C(R4)=C(R5)(R6)], an alkynyl group, or a substitution alkynyl group [-C\*\*C(R7)], a monovalent nonmetallic atomic group can be used as R4-R7. A ring compound expresses an alicyclic compound, the alicyclic compound containing a hetero atom, the alicyclic compound that has a substituent, and the alicyclic compound containing a hetero atom. Although the concrete example of the compound which has the structural unit expressed with a general formula (I) is shown below, it is not restricted to these.

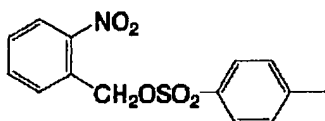
[0029]

[Formula 3]

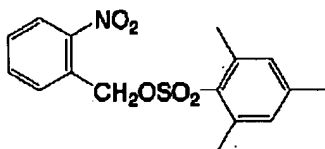
I - 1



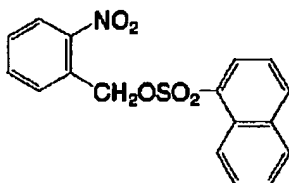
I - 2



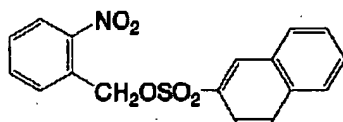
I - 3



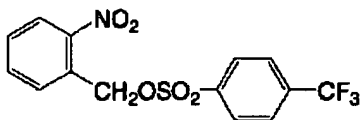
I - 4



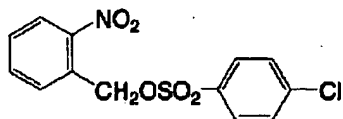
I - 5



I - 6



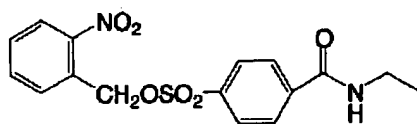
I - 7



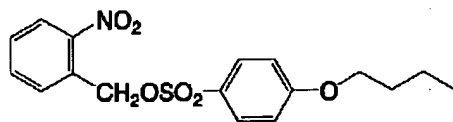
[0030]

[Formula 4]

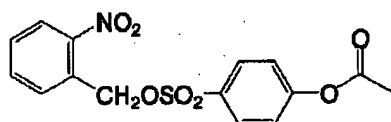
I - 8



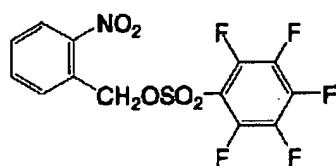
I - 9



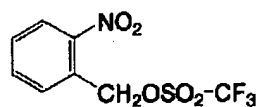
I - 10



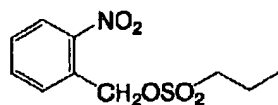
I - 11



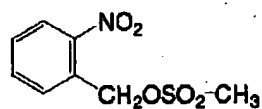
I - 12



I - 13



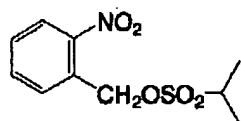
I - 14



[0031]

[Formula 5]

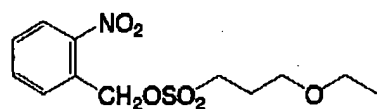
I - 15



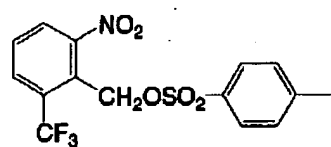
I - 16



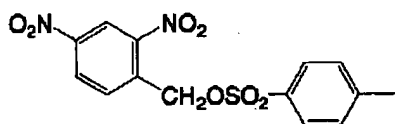
I - 17



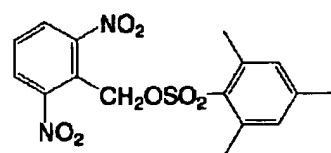
I - 18



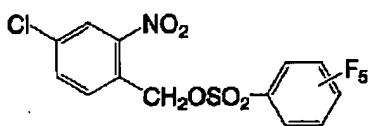
I - 19



I - 20



I - 21

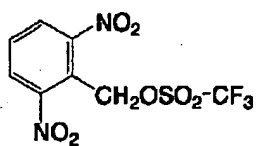


[0032]

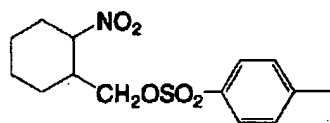
[Formula 6]



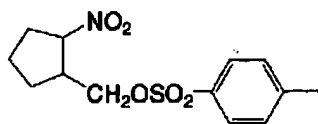
I - 2 2



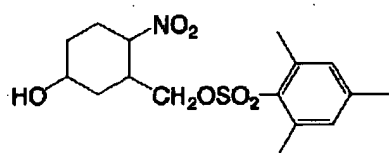
I - 2 3



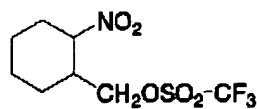
I - 2 4



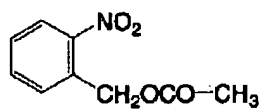
I - 2 5



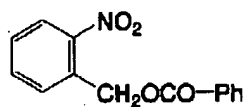
I - 2 6



I - 2 7



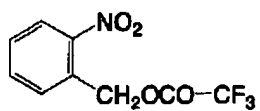
I - 2 8



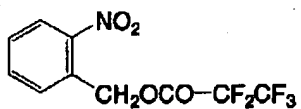
[0033]

[Formula 7]

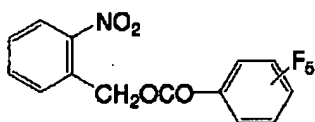
I - 2 9



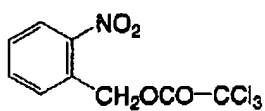
I - 3 0



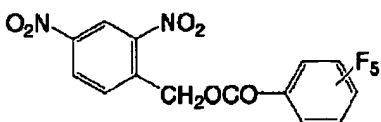
I - 3 1



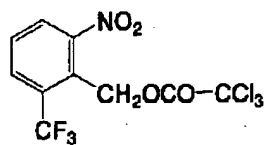
I - 3 2



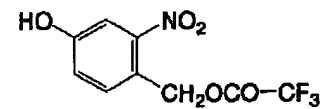
I - 3 3



I - 3 4

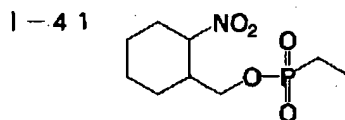
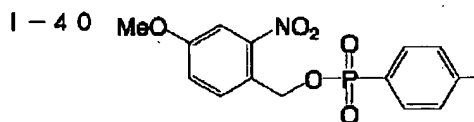
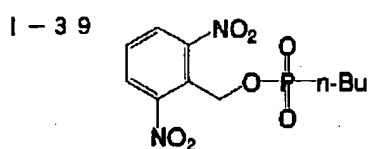
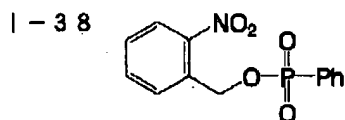
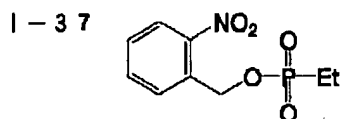
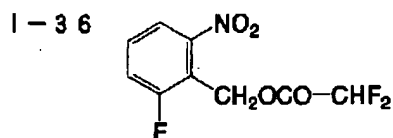


I - 3 5



[0034]

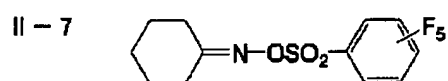
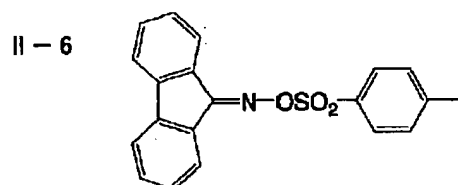
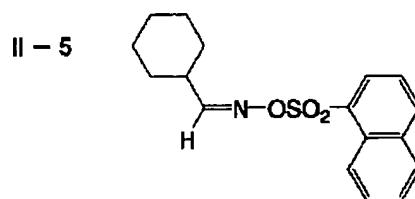
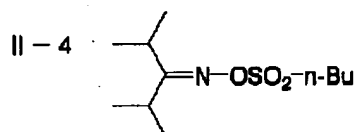
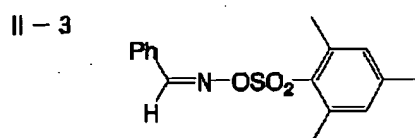
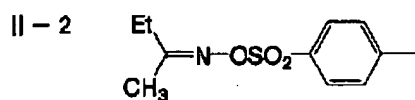
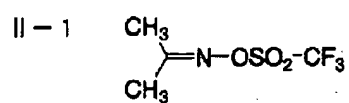
[Formula 8]



[0035] By light or electron beam irradiation, cutting of O-N combination advances, and the compound which has the structural unit expressed with the aforementioned general formula (II) reacts with hydrogen-donating-property compounds, such as moisture, alcohol, etc. in air and a paint film, and forms cross-linking components, such as an acid and a ketone, an aldehyde, or an azine. Moreover, the compound expressed with a general formula (II) causes a pyrolysis by heating, and forms an acid, a ketone, an aldehyde, or an azine like light or electron beam irradiation. R1 is the same in the aforementioned general formula (I) among a general formula (II). R2 and R3 express the alkyl, aryl group, or cyano group which may be replaced. About the alkyl and aryl group which may be replaced, it is the same as that of the above. Although the concrete example of the compound which has the structural unit expressed with a general formula (II) is shown below, it is not restricted to these.

[0036]

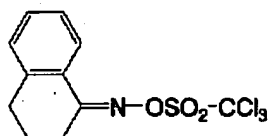
[Formula 9]



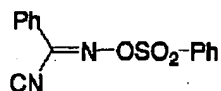
[0037]

[Formula 10]

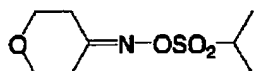
II - 8



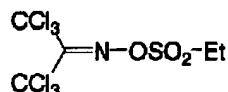
II - 9



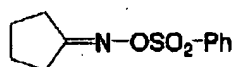
II - 10



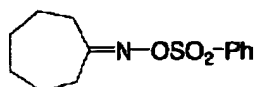
II - 11



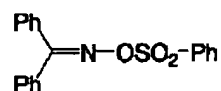
II - 12



II - 13



II - 14

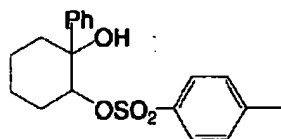


[0038] When C-O combination cuts thermally by heating or electron beam irradiation, an acid and a carbon cation generate first and pinacol transition takes place succeeding, a carbonyl compound generates the compound which has the structural unit expressed with a general formula (III). R1 is the same in the aforementioned general formula (I) among a general formula (III). R4 expresses hydrogen or the alkyl which may be replaced, and an aryl group. About the example of the alkyl which may be replaced, and an aryl group, it is the same in the aforementioned general formula (I). Y expresses a ring compound and that of the example of a ring compound is the same in the aforementioned general formula (I). Although the concrete example of the compound which has the structural unit expressed with a general formula (III) is shown below, it is not restricted to these.

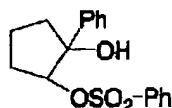
[0039]

[Formula 11]

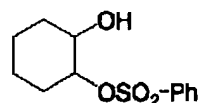
III - 1



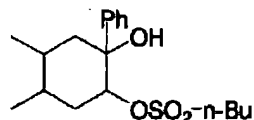
III - 5



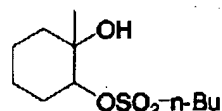
III - 2



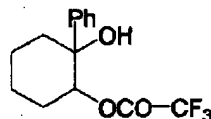
III - 6



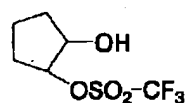
III - 3



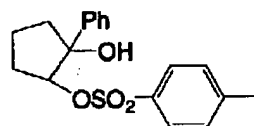
III - 7



III - 4



III - 8



[0040] (a) As for an acid and a bridge formation component generating agent, it is desirable to be contained 0.1 to 60% of the weight to the hardenability constituent of this invention, and it is desirable to be contained further one to 40% of the weight. If it does not harden that a content is less than 0.1% of the weight but exceeds 60% of the weight, there is an inclination for the intensity of the film formed after hardening to fall, and neither is desirable.

[0041] A low molecular weight compound or polymer is sufficient as (b) cross-linking compound used for a <compound which contains cross-linking-agent and two or more functional groups which can react under acid existence in (b) molecule> this invention. As a cross linking agent and a functional group which can react, a hydroxyl group, a thiol group, and a heterocycle machine are desirable, also in it, reactivity is good and a hydroxyl group and a heterocycle machine have it from a viewpoint that the problem of an odor does not arise. [ more desirable ] As a cross-linking compound from the field of the degree of hardness of the layer formed of bridge formation and hardening, and the sensitivity to the aforementioned energy grant, with a molecular weight of 1000 or more polymer is desirable.

[0042] (b) A property changes with "functional groups which can react with a cross linking agent under acid existence" which has a cross-linking compound in a molecule. First, the compound which has two or more hydroxyl groups is described in a molecule (b-A). As such a compound, the compound which has three or more hydroxyl groups in a molecule is desirable, and it is still more desirable that it is a with a molecular weight of 1000 or more macromolecule. Although the example of the low molecular weight compound belonging to the compound of (b-A) is given to below, it is not limited to these.

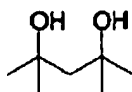
[0043]

[Formula 12]

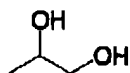
A-1



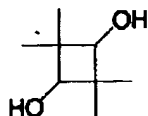
A-8



A-2



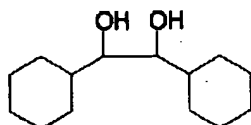
A-9



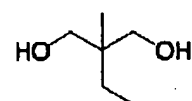
A-3



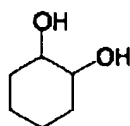
A-10



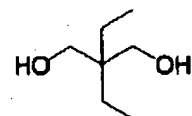
A-4



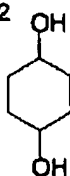
A-11



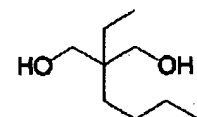
A-5



A-12



A-6



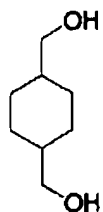
A-7



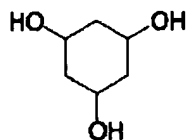
[0044]

[Formula 13]

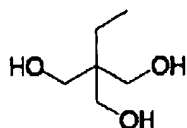
A-13



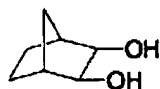
A-18



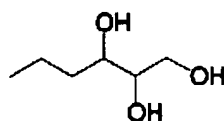
A-19



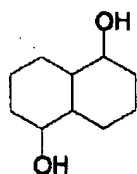
A-14



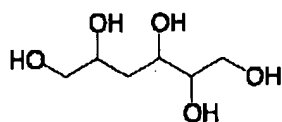
A-20



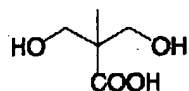
A-15



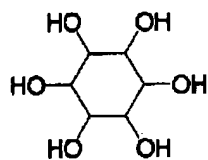
A-21



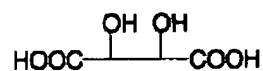
A-16



A-22



A-17

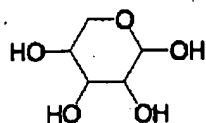


[0045]

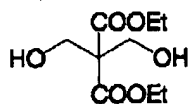
[Formula 14]



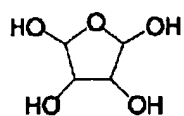
A-23



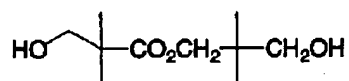
A-28



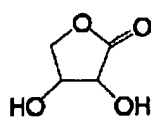
A-24



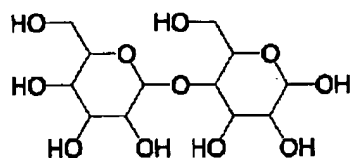
A-29



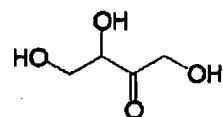
A-30



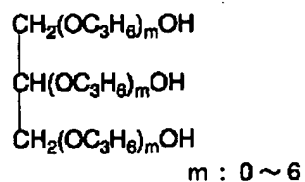
A-25



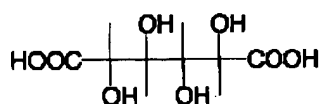
A-31



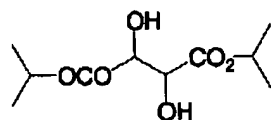
A-26



A-32



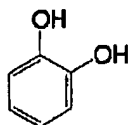
A-27



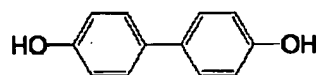
[0046]

[Formula 15]

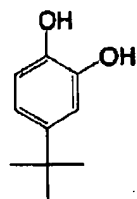
A-33



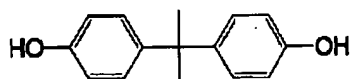
A-37



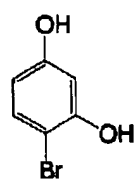
A-34



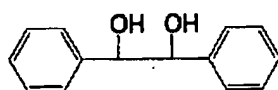
A-38



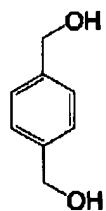
A-34



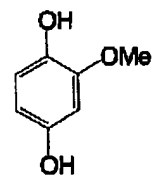
A-39



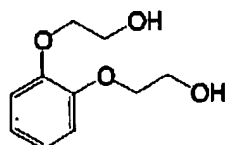
A-40



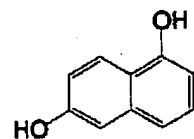
A-35



A-41



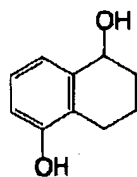
A-36



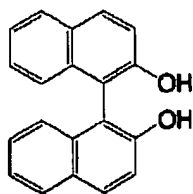
[0047]

[Formula 16]

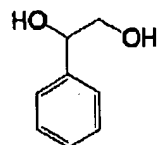
A-42



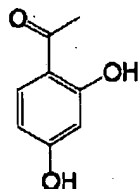
A-46



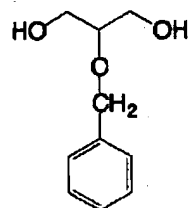
A-43



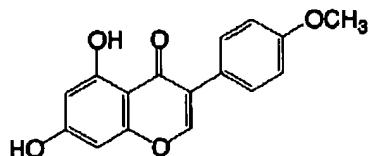
A-47



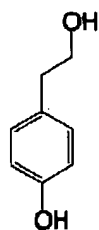
A-44



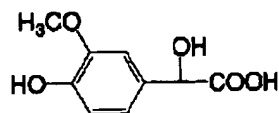
A-48



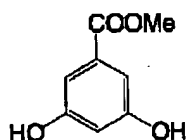
A-45



A-49



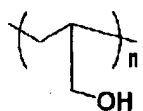
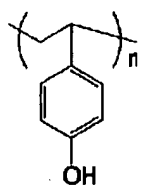
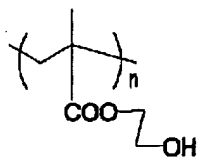
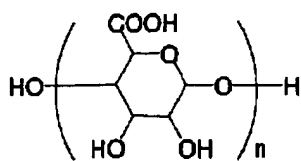
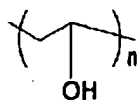
A-50



[0048] Moreover, although the example of the high molecular compound which is a homopolymer belonging to (b-A), and the high molecular compound which is the copolymer which has said structural unit is given, it is not limited to this.

[0049]

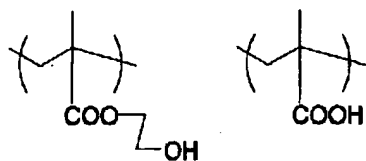
[Formula 17]



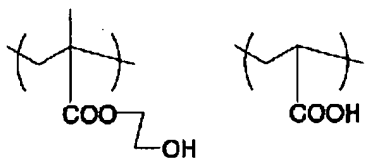
[0050]

[Formula 18]

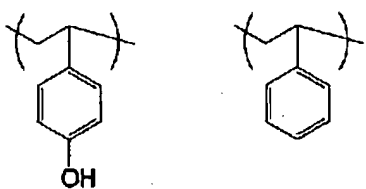
PA-1



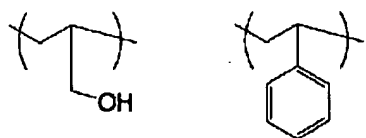
PA-2



PA-3



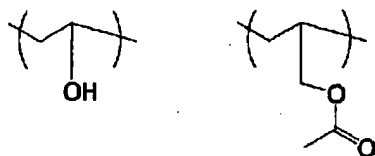
PA-4



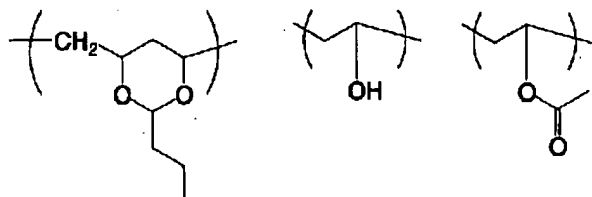
[0051]

[Formula 19]

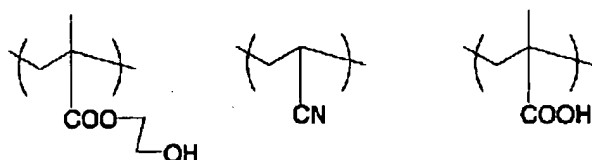
PA-5



PA-6



PA-7

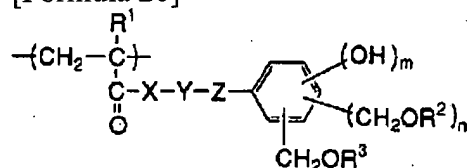


[0052] the structural unit which suits this invention when using PA-1 mentioned as an example - a PA-7 \*\*\*\* copolymer -- more than 5 mol % (preparation ratio conversion) -- containing is desirable and it is more desirable that it is more than 10 mol % The polymer which has the composition unit expressed with the following general formula (A) of a publication as another mode of such a high molecular compound by the Japanese-Patent-Application-No. No. 262236 [ nine to ] specification which this invention person proposed previously can be mentioned.

- General formula (A)

[0053]

[Formula 20]



[0054] the inside of the above-mentioned formula, and R1 hydrogen or a methyl group -- expressing -- R2 And R3 It may differ, even if the same, and hydrogen or a 16 or less carbon number [ which may be connected by the oxygen atom ] hydrocarbon group is expressed. X expresses the connection machine expressed with -O-, -S-, or the following structure.

[0055]

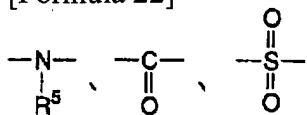
[Formula 21]



[0056] Y expresses single bond or the 16 or less-carbon number divalent hydrocarbon connection machine which may be connected by the oxygen atom. Z expresses the divalent connection machine which comes to combine 1 of the connection machines expressed with single bond or -O-, -S-, -CH2-, and the following structure, or these two or more.

[0057]

[Formula 22]



[0058] R4 And R5 It may differ, even if the same, and a 16 or less-carbon number hydrocarbon group is expressed. m expresses the integer of 0-3, and 1-3 carry out the integer table of the n, and it is 1  $\leq m+n \leq 5$ .

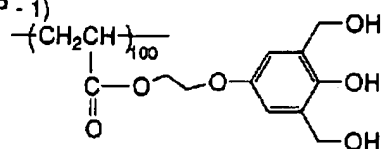
[0059] Since the portion used as the bridge formation section is separated from the principal chain of polymer to some extent, the reactivity of polymer [ such / "polymer which has the composition unit expressed with a general formula (A)" ] of crosslinking reaction improves, and it becomes high sensitivity. Moreover, since the structure of cross linkage becomes dense, print durability of the alkali insoluble film obtained by crosslinking reaction improves. Furthermore, there is an advantage that polymer itself has high stability and the preservation stability of the image formation material using this will also become good.

[0060] About this polymer, although indicated in detail by [0061] from the paragraph number [0015] of the aforementioned Japanese-Patent-Application-No. No. 262236 [ nine to ] specification, the following polymer is specifically mentioned.

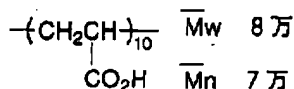
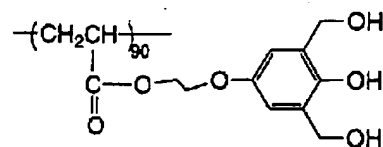
[0061]

[Formula 23]

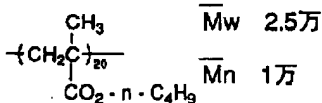
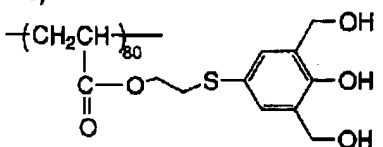
(BP - 1)

 $\overline{\text{Mw}}$  3 万 $\overline{\text{Mn}}$  2 万

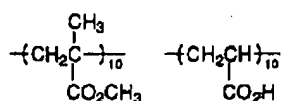
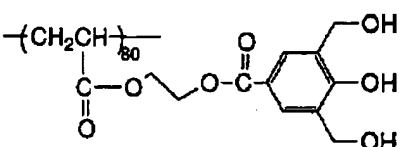
(BP - 2)

 $\overline{\text{Mw}}$  8 万 $\overline{\text{Mn}}$  7 万

(BP - 3)

 $\overline{\text{Mw}}$  2.5 万 $\overline{\text{Mn}}$  1 万

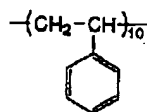
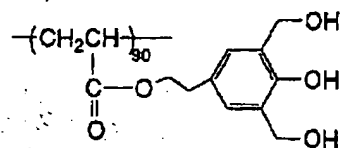
(BP - 4)

 $\overline{\text{Mw}}$  3 万 $\overline{\text{Mn}}$  1.5 万

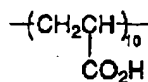
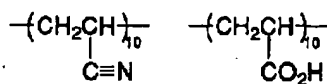
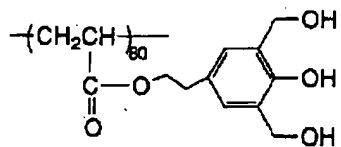
[0062]

[Formula 24]

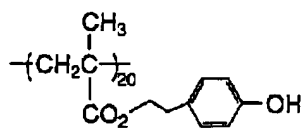
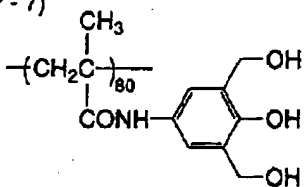
(BP - 5)

 $\overline{M}_w$  1万 $\overline{M}_n$  5千

(BP - 6)

 $\overline{M}_w$  3万 $\overline{M}_n$  1.5万

(BP - 7)

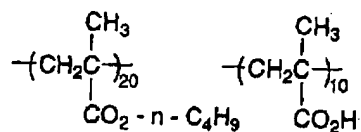
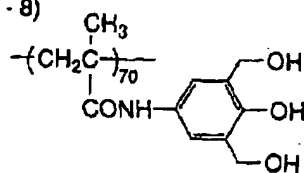
 $\overline{M}_w$  5万 $\overline{M}_n$  4万

[0063]

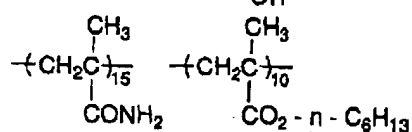
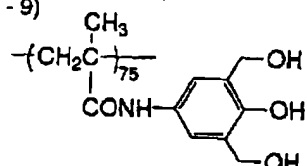
[Formula 25]



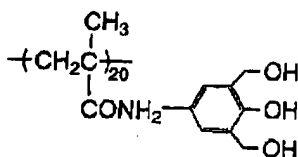
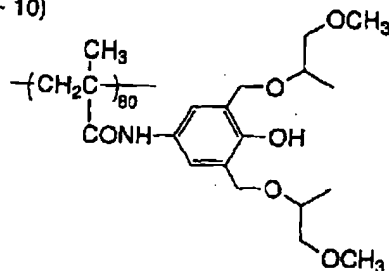
(BP - 8)

 $\overline{\text{M}}_w$  5万 $\overline{\text{M}}_n$  3万

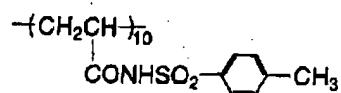
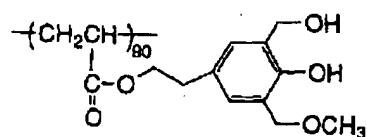
(BP - 9)

 $\overline{\text{M}}_w$  6万 $\overline{\text{M}}_n$  4万

(BP - 10)

 $\overline{\text{M}}_w$  6万 $\overline{\text{M}}_n$  5万

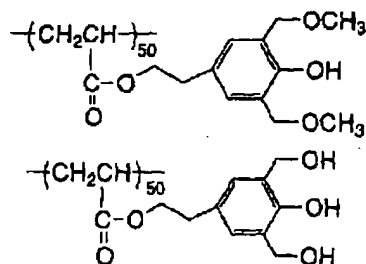
(BP - 11)

 $\overline{\text{M}}_w$  6万 $\overline{\text{M}}_n$  5万

[0064]

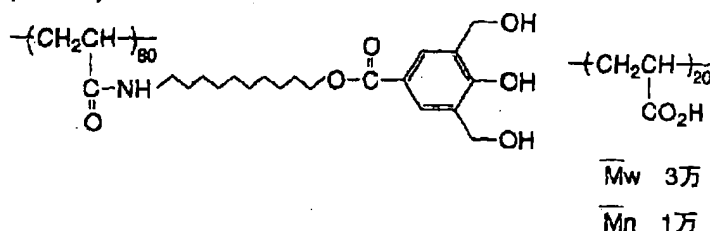
[Formula 26]

(BP - 12)

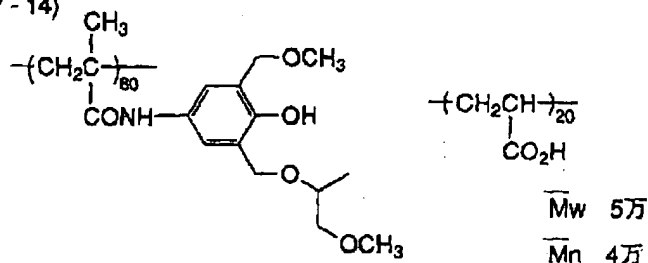


$\overline{M}_w$  10万  
 $\overline{M}_n$  9万

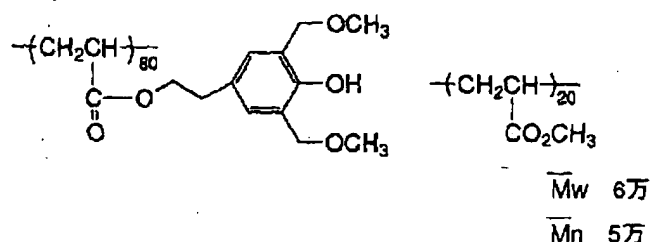
(BP - 13)



(BP - 14)



(BP - 15)



[0065] Moreover, a novolak resin well-known as an alkali fusibility resin general-purpose as a record layer of the lithography version and a resol resin can also be used. The novolak resin obtained from a phenol and formaldehyde as a novolak resin, for example, The novolak resin obtained from m-cresol, the novolak resin and p-cresol which are obtained from formaldehyde, and formaldehyde, The novolak resin obtained from o-cresol and formaldehyde, the novolak resin obtained from an octyl phenol and formaldehyde, The novolak resin obtained from m-/p-mixture cresol and formaldehyde, the novolak resin obtained from the mixture and formaldehyde of a phenol/cresol (any of o-, m-, p- or m-/p-, m-/o-, and o-/p-mixture are sufficient) -- or Polyhydroxy styrene (any of o-, m-, p- or m-/p-, m-/o-, and o-/p-mixture are sufficient) etc. is mentioned.

[0066] About the resol resin which can be used in this invention, although there is especially no limit, its compound indicated as a resol resin is desirable to the British patent No. 2,082,339, and it is mentioned to it especially as an example with the suitable thing of weight average molecular weight 500-100000 and number average molecular weight 200-50000. If molecular weight is too small, cross-linking will be low and it will become low print durability, if too large, it is unstable, and there is a possibility that preservation stability may fall, and neither is desirable.

[0067] Next (b-B), the compound which has at least one thiol group in a molecule is explained. Such a compound may be a compound which sets a thiol group and a hydroxyl group in a molecule, and it has two or more pieces. Especially, the compound which has three or more thiol groups in a molecule is a compound which has four or more thiol groups desirable still more preferably. Although the example of the low molecular weight compound belonging to the compound of (b-B) is given to below, it is not limited to these.

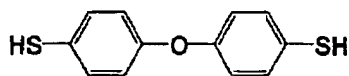
[0068]

[Formula 27]

B - 1



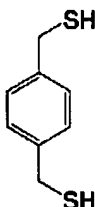
B - 6



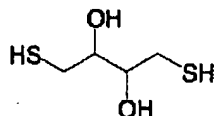
B - 2



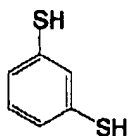
B - 7



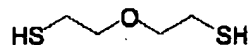
B - 3



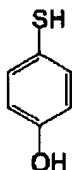
B - 8



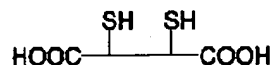
B - 4



B - 9



B - 5



Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

[0067] Next (b-B), the compound which has at least one thiol group in a molecule is explained. Such a compound may be a compound which sets a thiol group and a hydroxyl group in a molecule, and it has two or more pieces. Especially, the compound which has three or more thiol groups in a molecule is a compound which has four or more thiol groups desirable still more preferably. Although the example of the low molecular weight compound belonging to the compound of (b-B) is given to below, it is not limited to these.

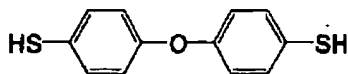
[0068]

[Formula 27]

B - 1



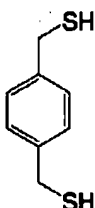
B - 6



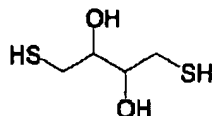
B - 2



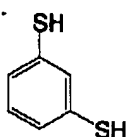
B - 7



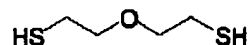
B - 3



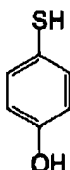
B - 8



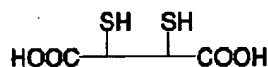
B - 4



B - 9



B - 5



[0069] Moreover, the compound whose "functional group which can react with a cross linking agent under acid existence" is a heterocycle machine and which unites at least one heterocycle in a molecule (b-C), and it has two or more pieces is explained. Here, the compound which has three or more heterocycle machines in a molecule is a with a molecular weight of 1000 or more macromolecule desirable still more preferably. As a kind of heterocycle machine which can be applied, a pyrrole, a furan, a thiophene, Indore, a benzofuran, benzothiophene, a pyrazole, an isoxazole, An iso thiazole, indazole, a benzo isoxazole, a benzo ISOCHI azole, An imidazole, an oxazole, a thiazole, a benzimidazole, a benzo oxazole, a benzothiazole, a pyridine, a quinoline, an isoquinoline, a pyridazine, a pyrimidine, a pyrazine, SHINORIN, a FUTARU azine, quinazoline, KINOOKI sarin, a reed lysine, a carbazole, a carboline, a pudding, and pteridine phenan -- a pickpocket -- gin etc. is mentioned It is the compound which has 5 member rings in the molecule, and the object containing nitrogen is preferably [ in it ] desirable still more preferably. Although an example is given to below, it is not limited to these.

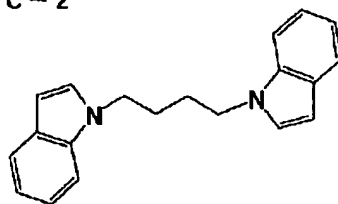
[0070]

[Formula 28]

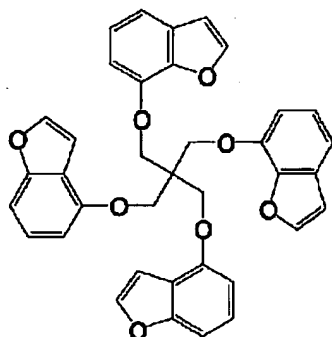
C-1



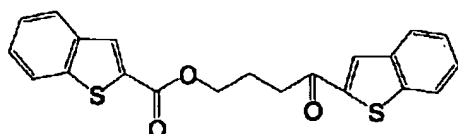
C-2



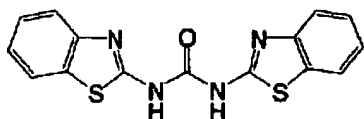
C-3



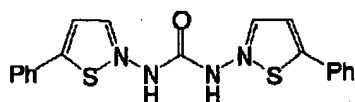
C-4



C-5



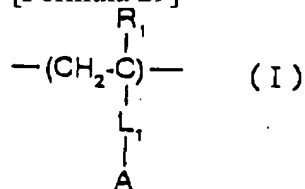
C-6



[0071] Moreover, polymer including the composition unit expressed with the general formula (I) of the following which has the heterocycle machine which is indicated by JP,10-203037,A, and which has a unsaturated bond endocyclic as an example of the polymer which belongs for the ability applying to this invention (b-C) can also be mentioned preferably.

[0072]

[Formula 29]



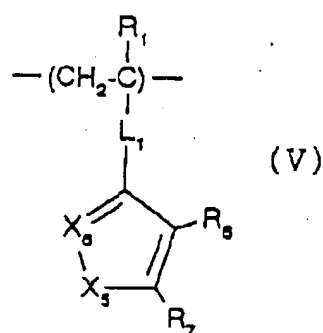
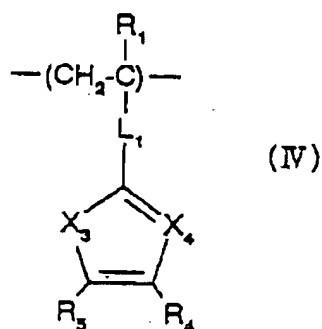
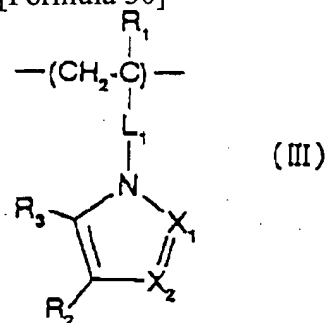
[0073] The inside of a general formula (I), and R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown. L1 A 20 or less carbon number [ which may contain single bond, ester combination, carboxylic-acid amide combination, sulfonic-acid amide combination, ether linkage, thioether combination, or these

combination ] divalent organic machine is shown. Moreover, A shows a heterocycle.

[0074] In this invention, especially the thing used suitably is polymer which has the structure expressed with following general formula (III) - (V) among the polymer which has the structure expressed with a general formula (I).

[0075]

[Formula 30]



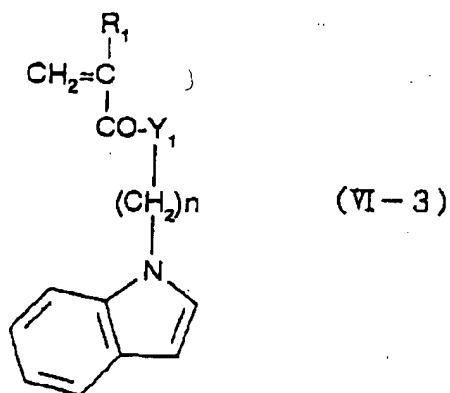
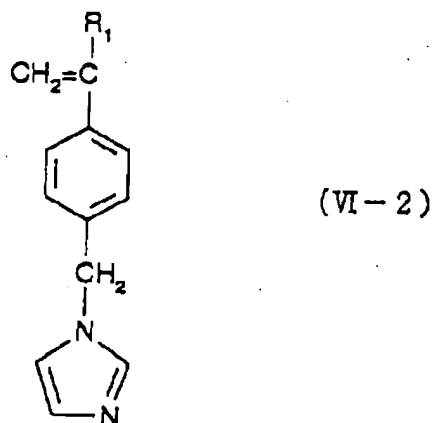
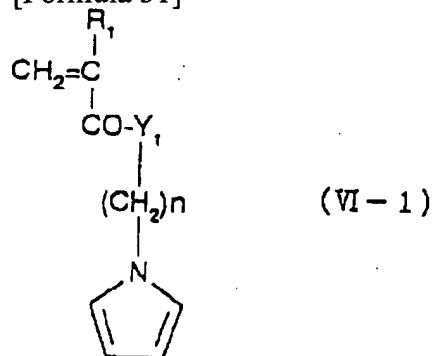
[0076] The inside of general formula (III) - (V), and R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown. L1 A 20 or less carbon number [ which may contain single bond, ester combination, carboxylic-acid amide combination, sulfonic-acid amide combination, ether linkage, thioether combination, or these combination ] divalent organic machine is expressed. R2, R3, R4, and R5 and R6 And even if R7 is the same, it may differ, it may show the organic machine of 20 or less carbon numbers which may have the hydrogen atom or the substituent, and may contain the hetero atom of a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom in this organic machine. Moreover, R2 R3 and R4 R5 And R6 R7 It may become together, respectively and the ring which condensed the ring may be formed. As a substituent, a halogen atom, the alkoxy group of ten or less carbon numbers, or the aryloxy group of ten or less carbon numbers is desirable.

[0077] X1 X2 [ and ] It may differ, even if the same, and a nitrogen atom or C-R11 is shown. R11 shows

a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers. X3 \*\* N-R12, an oxygen atom, or a sulfur atom is shown. R12 shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers. X4 shows a nitrogen atom or C-R13. R13 shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers. X5 \*\* N-R14, an oxygen atom, or a sulfur atom is shown. R14 shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers. X6 A \*\*\*\*\* atom or C-R15 is shown. R15 shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers. In order to form such polymer, the example of the monomer used suitably is given to below. In addition, the inside of the following formulas and R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown and it is Y1. An oxygen atom or NH is shown. Moreover, n shows the integer of 1-20.

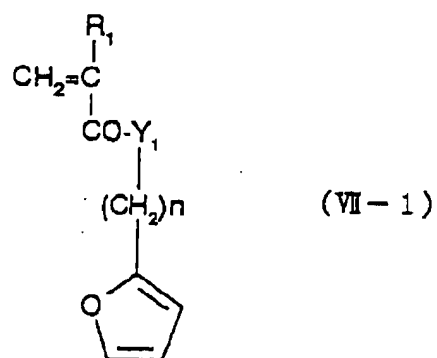
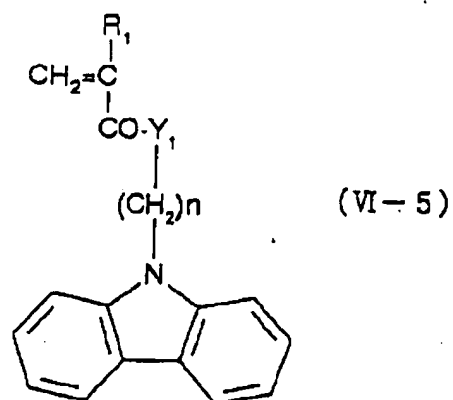
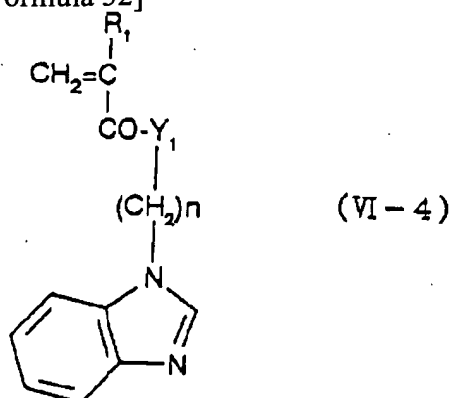
[0078]

[Formula 31]



[0079]

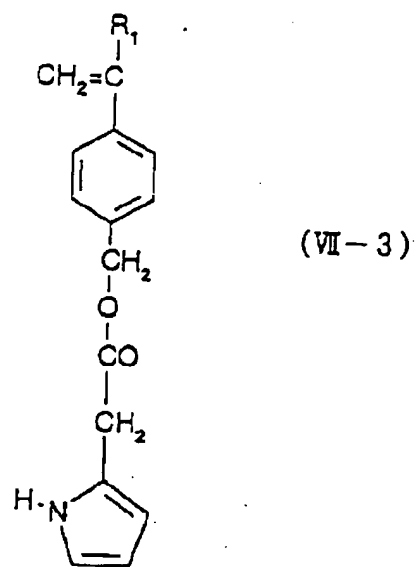
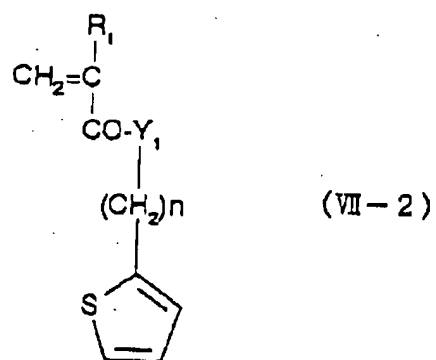
[Formula 32]



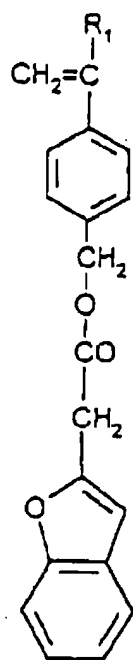
[0080]

[Formula 33]

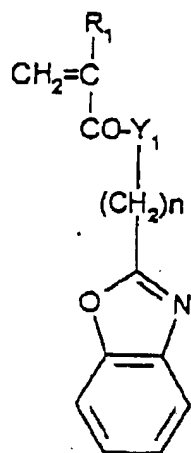




[0081]  
[Formula 34]

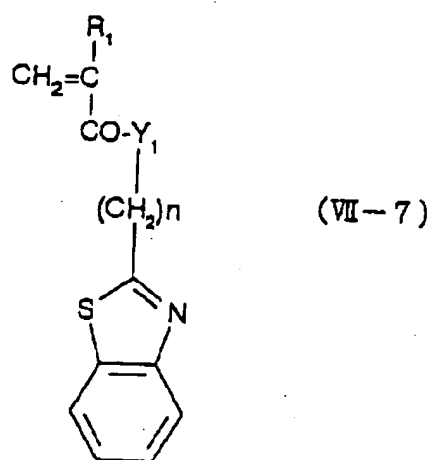
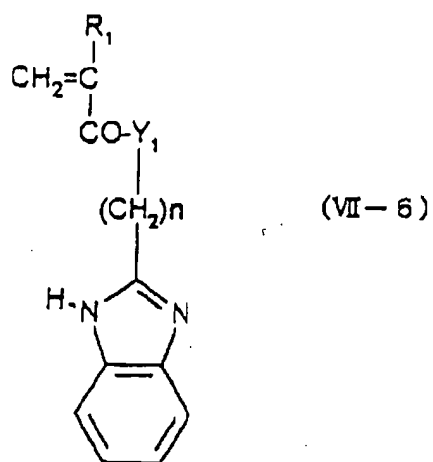


(VI-4)

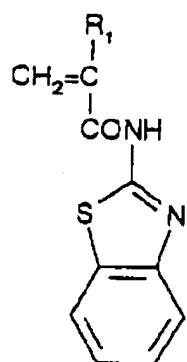


(VI-5)

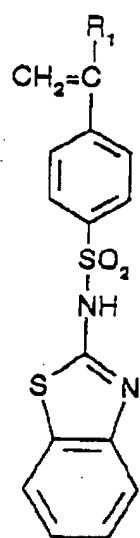
[0082]  
[Formula 35]



[0083]  
[Formula 36]

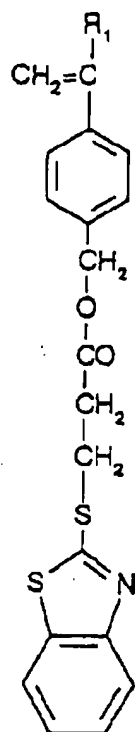


(VII-8)

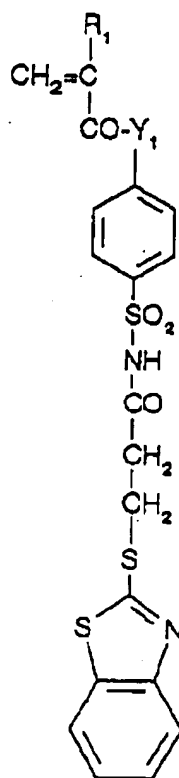


(VII-9)

[0084]  
[Formula 37]

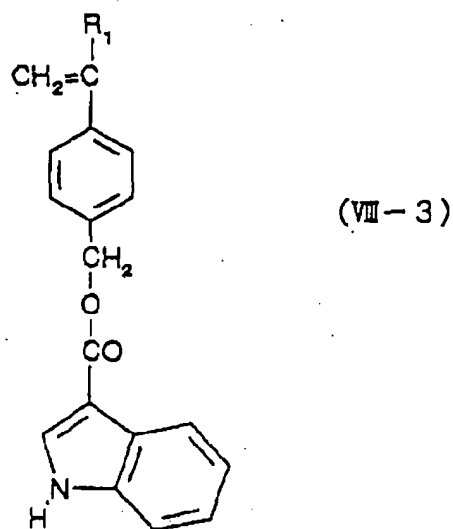
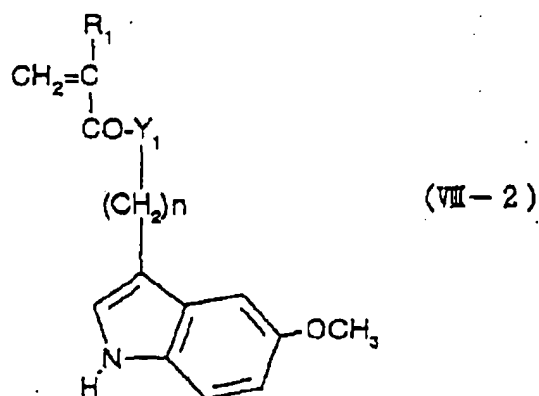
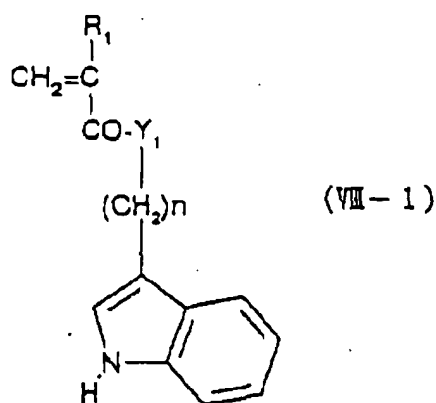


(VII-10)



(VII-11)

[0085]  
[Formula 38]



[0086] Compared with what is not condensing the ring, that to which the one benzene ring condensed the ring like while (VI-3) it was these monomers has the good film intensity of the picture section, and since the solubility to a developer is good compared with that to which the two benzene rings condensed the ring, it is especially desirable.

[0087] It is desirable to use the polymer obtained by [ of such a monomer ] carrying out the radical polymerization of any one at least as polymer which has a heterocycle machine, and it can use the both sides of the homopolymer only using said \*\*\*\* monomer, or the copolymer using two or more sorts.

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not restricted to these.

[0126] (Examples 1-7)

[Production of a base material] After carrying out trichloroethylene washing of the aluminum plate (quality of the material 1050) with a thickness of 0.30mm and degreasing, using a nylon brush and the PAMIN stone-water suspension of 400 meshes, the front face was grained and it often washed with water. It etches by immersing this board in sodium-hydroxide solution for 9 seconds 25% at 45 degrees C, and is HNO<sub>3</sub> 2 more% after rinsing. It was immersed for 20 seconds and rinsed. the amount of etching of the rear face of graining at this time -- about 3 g/m<sup>2</sup> it was . Next, about this board, it is 7% H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. It considers as electric-field liquid and is current density 15 A/dm<sup>2</sup>. Rinsing dryness was carried out after preparing a direct-current anodic oxide film. Next, the following under coat liquid was applied to this aluminum plate, and it dried for 30 seconds at 80 degrees C. the covering weight after dryness -- 10 mg/m<sup>2</sup> it was .

[0127]

(Under coat liquid composition)

- A beta alanine 0.1 g - phenylphosphonic acid 0.05g - methanol 40 g - pure water 60 g -- hardenability constituent (solution I) of the following following composition on the processed aluminum base material It applied, and it dried for 1 minute, the lithography version original edition I of 1 g/m<sup>2</sup> was obtained, and 100 degrees C was respectively made into examples 1-7.

[0128]

((I) Solution)

- Polymer (a methacrylic acid / benzyl methacrylate) = 3/7, Mw20000 2.5g - (a) acid, a bridge formation component generating agent (compound given in Table 1) 0.8g - (b) low molecular weight compound (compound given in Table 1) 1.0g - infrared absorbent DX-1 (the following structure) 0.5g and a fluorochemical surfactant (the megger fuck F-177 -- great Japan) The product made from Ink Chemical industry 0.06g - coloring agent (product made from VPB-Naps:Hodogaya Chemistry) 0.04g -1-methoxy-2-propanol 20g - methyl ethyl ketone 20g - methanol 15g [0129]

[Table 1]

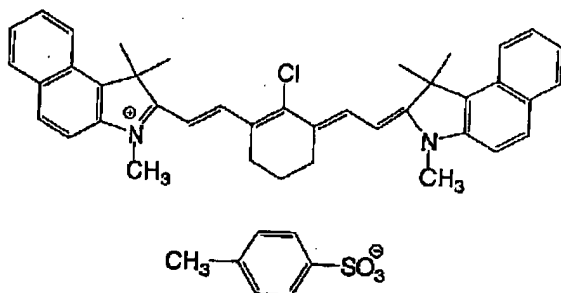


No.	(a)酸架橋成分発生剤	(b)低分子化合物	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	経時でのエネルギー変化 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例1	I-2	A-I-5	140	10
実施例2	II-1	A-I-5	140	10
実施例3	III-1	A-I-5	145	10
実施例4	I-23	A-II-7	140	10
実施例5	I-35	B-7	145	10
実施例6	II-6	C-1	145	10
実施例7	II-9	C-2	145	10
	架橋剤/酸発生剤	(b)低分子化合物		
比較例1	ニトロベンズアルデヒド/SX-1	A-I-5	200	30
比較例2	2-フェニルシクロヘキサノ/SX-1	C-2	220	35

[0130]

[Formula 41]

DX-1

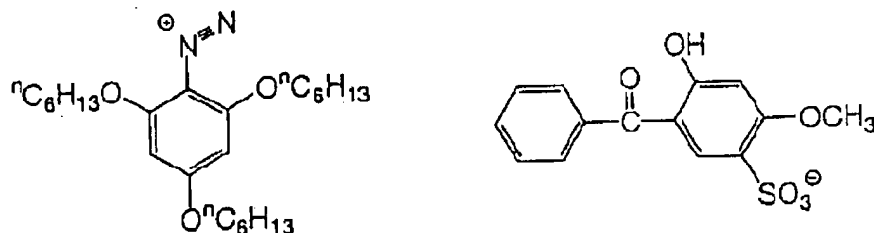


[0131] (Examples 1 and 2 of comparison) Changed into the (a) acid and the bridge formation component generating agent in the aforementioned solution I, added the nitro benzaldehyde as a cross linking agent, added SX-1 [ 1.8g ] of the following structure as 0.4g and an acid generator, and the (b) low molecular weight compound of a publication was used for Table 1, and also the lithography version original edition was created like the example 1, and it considered as the example 1 of comparison. Moreover, changed into the (a) acid and the bridge formation component generating agent, added the 2-phenyl-cyclohexane as a cross linking agent, added SX-1 [ 1.8g ] of the following structure as 0.44g and a generating agent, and the (b) low molecular weight compound of a publication was used for Table 1, and also the lithography version original edition was created like the example 1, and it considered as the example 2 of comparison.

[0132]

[Formula 42]

酸発生剤 SX-1



[0133] (Examples 8-13) The hardenability constituent (solution II) of the following composition was applied on the aluminum version processed like examples 1-7, it dried for 1 minute, the lithography version original edition II of 1 g/m<sup>2</sup> was obtained, and 100 degrees C was respectively made into

examples 8-13.

[0134]

(Solution II)

\*\* (b) Polymer (polymer given in Table 2) 2.5g - (a) acid, bridge formation component generating agent (compound given in Table 2) 1.0g - infrared absorbent DX-2 (the following structure) 0.5g and a fluorochemical surfactant (the megger fuck F-177 -- great Japan) The product made from Ink Chemical industry 0.06g - coloring agent (product made from VPB-Naps:Hodogaya Chemistry) 0.04g - gamma-butyrolactone 20g - methyl ethyl ketone 15g - methanol 15g [0135]

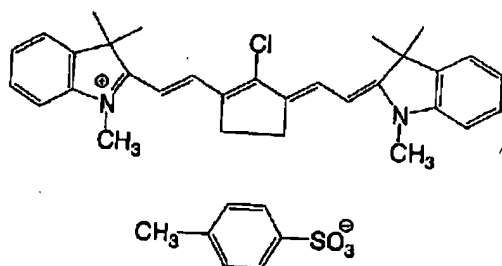
[Table 2]

	(a)酸架橋成分発生剤	(b)ポリマー	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	経時でのエネルギー変化 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例8	I-1	BP-1	140	10
実施例9	II-6	BP-1	140	15
実施例10	I-11	BP-2	135	10
実施例11	III-4	BP-2	140	15
実施例12	I-29	BP-3	140	10
実施例13	II-11	BP-4	140	15
	架橋剤/酸発生剤	(b)ポリマー		
比較例3	2-フェニルシクロヘキサノール/SX-1	BP-1	160	35
比較例4	ニトロベンズアルデヒド/SX-1	BP-2	165	35

[0136]

[Formula 43]

DX-2



[0137] The detail of the polymer which is (b) cross-linking component given [ with a cable address ] in front Naka is as follows.

BP-1: Hydroxyethyl methacrylate/methacrylic acid (7 / 3 molecular weight 25,000)

BP-2: BP-1BP-3 of JP,10-203037,A : Polyhydroxy styrene (mull Chinese quince car MH2P and Maruzen Petrochemical Co., Ltd.)

BP-4: Novolak resin (m/p=6/4, Mw=10,000)

[0138] (Examples 3 and 4 of comparison) Changed into the (a) acid and the bridge formation component generating agent in the aforementioned solution II, added the 2-phenyl-cyclohexane as a cross linking agent, added the aforementioned SX-1 [ 1.8g ] as 0.5g and an acid generator, and (b) polymer of a publication was used for Table 2, and also the lithography version original edition was created like the example 8, and it considered as the example 3 of comparison. Moreover, changed into the (a) acid and the bridge formation component generating agent, added the nitro benzaldehyde as a cross linking agent, added the aforementioned SX-1 [ 1.8g ] as 0.5g and an acid generator, and (b) polymer of a publication was used for Table 2, and also the lithography version original edition was created like the example 8, and it considered as the example 4 of comparison.

[0139] (Image formation and its evaluation) the semiconductor laser which emits infrared radiation with a wavelength of about 830-850nm for each lithography version original edition of the example acquired above and the example of comparison -- a picture -- it exposed like After exposure, with the panel

heater, after heat-treating for 15 seconds at 110 degrees C, it developed negatives and rinsed by Fuji Photo Film developer DN-3C (it dilutes with the ratio of 1:2 with water). The amount of energy required for record was computed based on the line breadth, a laser output and the loss in optical system, and scan speed of the picture acquired at these times.

[0140] Moreover, in order to investigate preservation stability, the lithography version original edition before laser exposure was left for bottom (60 degrees C) three days of a high temperature service, laser exposure of the preservation original edition under a high temperature service was carried out like the above after that, the amount of energy required for record was computed, and the difference of the amount of energy preservation before under a high temperature service and after preservation was investigated. It is desirable on manufacture that this difference is two or less 20 mJ/cm substantially, and preservation stability is estimated to be good. These results were shown in aforementioned Table 1 and 2.

[0141] The lithography version original edition using the hardenability constituent of this invention as a record layer had sensitivity higher than the result of Table 1 and 2, and it turns out that it excels also in preservation stability. On the other hand compared with the example using the same polymer and the same low molecular weight compound, sensitivity was a little inferior in the lithography version of the example of comparison which added the acid generator and the cross linking agent separately, and it turns out that it is the level in which a problem has preservation stability practically.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

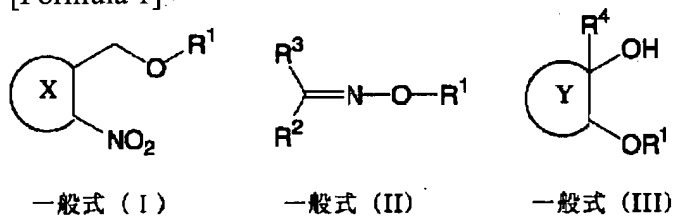
[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The hardenability constituent which has a cross linking agent and a compound containing two or more functional groups which can react under acid existence the compound which has the basis which generates an acid by energy grant in a molecule, and the basis which generates a cross linking agent, and in the (b) molecule.

[Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1 with which the functional group which can react with a cross linking agent is characterized by being more than a kind chosen from a hydroxyl, a thiol group, and a heterocycle under the aforementioned acid existence.

[Claim 3] The hardenability constituent according to claim 1 with which the compound which has the basis which generates an acid, and the basis which generates a cross linking agent by energy grant in the (aforementioned a) molecule is characterized by having the structural unit expressed with the following general formula (I) or a general formula (III).

[Formula 1]



R<sup>1</sup> expresses among a formula COR, SO<sub>2</sub>R, PO<sub>2</sub>R, and PO<sub>3</sub>R (it is here and R expresses the alkyl group which may be replaced, an aryl group, an ARUKENIRU machine, and an alkynyl group). R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> express the alkyl group and aryl group which may be replaced, an ARUKENIRU machine, an alkynyl group, or a cyano group. R<sup>4</sup> expresses a hydrogen atom or the alkyl group which may be replaced, an aryl group, an ARUKENIRU machine, and an alkynyl group. In X, a ring or a ring compound, and Y express a ring compound.

[Claim 4] Furthermore, a hardenability constituent given in any 1 term of the claim 1 characterized by containing (c) infrared-absorption agent, or a claim 3.

[Translation done.]